

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Hele-Riin Juhkama

**Haruldaste muldmetallide jaotumine Soome lahe raua-mangaani
konkreetsioonides**

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendajad: Kaarel Lumiste
Kalle Kirsimäe

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

TARTU 2018

The distribution of rare earth elements in ferromanganese concretions of the Gulf of Finland

Ferromanganese concretions of the Gulf of Finland were examined with light microscope and scanning electron microscope (SEM) to describe their petrography, microstructure and distribution of elements. The concentration and distribution of trace elements and ratios of rare earth elements in different layers of Fe and Mn oxyhydroxides were studied using ablation-inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS). Rare earth elements ratios were used to discriminate the genetic type of ferromanganese concretions occurring the Gulf of Finland.

P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Keywords: ferromanganese concretions, rare earth elements, Gulf of Finland

Haruldaste muldmetallide jaotumine Soome lahe raua-mangaani konkretsioonides

Käesolevas töös kirjeldati Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide petrograafiat, mikrostruktuuri ja elementide levikut valgusmikroskoobi ja skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Jälgelementide sisaldusi, paiknemist ning haruldaste muldmetallide omavahelisi suhteid uuriti laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetri (LA-ICP-MS) meetodil. Tulemuste põhjal interpreteeriti Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide tekketingimusi ja geneetilist päritolu.

P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Märksõnad: raua-mangaani konkretsioon, haruldased muldmetallid, Soome laht

Sisukord

| | |
|--|----|
| Sissejuhatus | 4 |
| 1 Läänemere geoloogiline ehitus..... | 6 |
| 2 Fe-Mn konkretsioonid | 7 |
| 3 Materjal ja metoodika..... | 10 |
| 4 Tulemused | 12 |
| 4.1 Petrograafia | 12 |
| 4.2 Mineraloogia | 13 |
| 4.3 Mikrostruktuur ja elementide leviku kaardistamine skaneeriv elektron- mikroskoobiga | 14 |
| 4.4 Laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektrometriline analüüs..... | 17 |
| 5 Arutelu..... | 24 |
| Kokkuvõte ja järeldused | 34 |
| Summary..... | 35 |
| Tänuavaldused | 36 |
| Kasutatud kirjandus | 37 |
| Lisad | 41 |

Sissejuhatus

Meredes ja siseveekogudes laialdaselt levinud Fe-Mn oksühüdraatide konkretsioonid on Maa geoloogilise ajaloo mereliste settetingimuste ning geokeemiliste protsesside arhiivid (Bau et al., 2014). Läänemeri, eriti Soome lahe idaosa, on tuntud kui üks peamisi madalmerelisi Fe-Mn konkretsioonide levialasid (Popova & Butylin, 1996). Läänemere raua- ja mangaani konkretsioonide tekkemehhanismid ei ole siiani täpselt teada (Allan & Wasiljeff, 2015). Arvatakse, Fe-Mn konkretsioonide moodustumine on kestev biogeokeemiline protsess ning konkretsioonides rütmiliselt vahelduvad raua- ja mangaanirikkad kihid on tingitud muutustest redokstingimustes merepõhja lähedases veekihis (Axelsson et al. 2002; Gasparatos, 2005).

Seega võimaldavad Fe-Mn konkretsioonide levik, koostis ja geneetiline tüüp interpreteerida muutlikke keskkonnatingimusi nende moodustumise ajal. Tüüpiliselt on konkretsioonid rikastunud haruldastest muldmetallidest (*REE - Rare Earth Elements*), mida Fe-Mn oksühüdrosiidid eelistatult seovad mereveest mõjutades merevee REE-de koostist (Ohta & Kawabe, 2001).

Redokstundlike REE-de (Ce ja Eu) rikastumise või vaesustumise abil on võimalik hinnata, millised olid keskkonnatingimused konkretsioonide settimise hetkel. Tseeriumi vaesustumine (negatiivne Ce anomaalia) viitab oksilistele tingimustele ning euroopiumi rikastumine või vaesustumine (negatiivne või positiivne Eu anomaalia) näitab redutseerivat keskkonda (Wright et al., 1987).

Ülemaailmselt on Fe-Mn koorikud ning konkretsioonid olnud vaadeldud kui potentsiaalsed metallimaagid. Fe-Mn konkretsioone kirjeldati esmakordselt 19. sajandi alguses, kuid Fe-Mn koorikute levikut ja koostist on sügavamalt uuritud vaid viimasel paarikümnel aastal. Põhjalikult on kirjeldatud Mn, Co, Cu ja Ni sisaldusi, kuid detailsemaid jälgementide uuringuid on vähe. Fe-Mn konkretsioonid esinevad tüüpiliselt setetega kaetud süvamerelistel tasandikel 4000 - 6500 m sügavusel, kus setete akumulatsioon on aeglustunud. Peamiselt on Fe-Mn konkretsioonid levinud Vaikse ookeani sügavamates osades ning India Ookeani keskosas. Lisaks esinevad konkretsioonid Atlandi ookeani ning polaaralade abüssaalsetel tasandikel, kuid nende levikut ja omadusi on vähe uuritud (Hein & Koschinsky, 2013).

Samuti on Fe-Mn konkretsioonid laia levikuga Läänemeres, kuid. 1960. – 1970. aastateni ei olnud Läänemere konkretsioonide levikut ja koostist sisuliselt uuritud (Glasby, 1997). Alates 1960. aastate lõpust on Läänemere konkretsioonide levikut, petrograafiat, mikrostruktuure ja koostist selgitatud paljudes erinevates uuringutes (vt. Glasby et al., 1997). Viimane ülevaade

Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide levikukaardistamisest ja geokeemilistest omadustest tehti SEDGOFi projekti uuringute raames (Suuroja et al., 2016). Läänemere Fe-Mn konkretsioone iseloomustab kontsentriiline kasv ning selge Mn ja Fe vaheldumine, samuti väljapeetud korrelatsioon fosfori ja rauarikaste kihtide vahel, mida esmakordselt kirjeldati juba Vorm & Siivola (1967) poolt. Läänemere raua- ja mangaanirikaste kihtide vaheldumine on hästi teada. Arvatakse, et põhjuseks on tsüklilised variatsioonid põhjalähedase vee koostises ja redokstingimustes (Glasby et al., 1997).

Kõrvuti Fe ja Mn-ga on konkretsioonides kõrgeks mitmete teiste elementide sisaldus, mille päritolu ja sidumine valdava Fe-Mn oksühüdraatse massiga ei ole selge. Põhiliselt arvatakse, et metallid võivad akumulieruda konkretsioonidesse otse ümbritsevatest setetest, pooriveest, suspendeeritud osakestest või vahetult mereveest. Samuti on arvukalt erinevaid hüpoteese konkretsioonide kasvu kohta (Baturin, 2009; Zhamoida et al., 2013; Zhamoida, 2007). Vähesel määral on uuritud ka Läänemere ning Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide jälgelementide sisaldust (Baturin, 2009). Erinevate jälgelementide nagu Zn, Pb, Cd ja Cu anomaalselt kõrged sisaldused võrreldes teiste maailmamere Fe-Mn konkretsioonidega võivad olla tingitud suurenenud antropogeensest mõjust Läänemeres ning sellisel juhul saaks konkretsioone kasutada piirkonna reostuse indikaatorina. Esitatud on ka hüpoteese, et konkretsioonide põhiliseks moodustumise põhjuseks ei ole mitte anorgaanilised protsessid, vaid tegemist on mangaani bakteriaalselt kontrollitud settimisega (Allan & Wasiljeff, 2015).

Käesolevas töös uuriti SEDGOF projekti raames kogutud Soome lahe Fe-Mn konkretsioone ning nendes sisalduvaid jälgelemente. Töö eesmärgiks oli: a) kirjeldada Soome lahe konkretsioonide petrograafiat; b) iseloomustada jälgelementide paiknemist raua- ja mangaanirikastes kihtides; c) kirjeldada haruldaste muldmetallide sisaldusi ning suhteid; d) interpreteerida Fe-Mn konkretsioonide tekkekeskkonda ja geneetilist päritolu.

1 Läänemere geoloogiline ehitus

Läänemeri on madalmeri (keskmine sügavus 54 m, Allan & Wasiljeff, 2015) ning suuruselt teine riimveeline veekogu maailmas, mis moodustus umbes 8500-8000 cal years BP (Berglund, 2005). Kuna Läänemeri on isoleeritud ning veevahetus Taani kitsaste väinade tõttu piiratud, on merel üsna madal soolsus ~7‰ (Allan & Wasiljeff, 2015). Läänemerre läbi Taani väinade sissetulev veevool on aastaringselt varieeruv. Maksimaalne sissekanduv veehulk on sügisel ning talvel. Kuna Põhjamere soolsus on suurem kui Läänemere soolsus, siis tekib sissevoolava ookeanivee ja Läänemere riimiveelise vee vahel soolsuse stratifikatsioon (Glasby et al., 1997). See takistab vertikaalselt konvektsiooni ning tekitab nõrgalt oksilise või anoksilise merepõhja (Allan & Wasiljeff, 2015). Põhjamerest sissekanduva vee hulk on tavaliselt kõige väiksem kevade lõpus ja suvel ning kevadise planktoni õitsengu tõttu areneb suvel põhjalähedases vees hapniku-miinum tsoon (Oxygen Minimum Zone - OMZ). Sellega kaasneb lahustunud mangaani ja raua sisalduse tõus. Samas segatakse pinnavee jahenemise ning sügiseste tormide tõttu veemassi rohkem sügisesel ja talvisel perioodil ning sellest tingituna muutub põhjalähedane vesi talvel ja varakevadel hapnikurikkamaks (Glasby et al., 1997).

Soome laht on Läänemere keskosas paiknev ja ligikaudu 400 km pikkune ning maksimaalselt 135 km laiune lääne-ida suunaline poolsuletud veekogu. Selle läänepiir on Hanko – Dirhami mõttelisel joonel ning pindala ligikaudu 29 571 km². Sügavus suureneb idast lääne suunas ning maksimaalseks sügavuseks on 123 meetrit (Alenius, 1998). Soome laht moodustab 8% 374 000 km² suurusest Läänemerest (Glasby et al., 1997).

Geoloogilises kontekstis asub Soome laht Balti kilbi ja Ida-Euroopa platvormi piiril. Peaaegu kogu Soome lahe põhja katavad Kvaternaari setted. Aluspõhi paljandub üksikutes piirkondades Naissaarest ida pool ning Neugrundi kraatri vallidel. Enamjaolt katavad merepõhja varieeruva litoloogilise koostisega Holotseeni setted, viimase jääaja moreen ja hilisjääaja jääjärvesetted. Holotseeni setted jagunevad nelja settekompleksi, mis esindavad Balti mere erinevaid staadiume. Kõige vanemateks on Joldiamere savikad aleuriitsete vahekihtidega setted. Seejärel järgnevad Antsülusjärve setted, milleks on põhiliselt savid ja aleuriidid. Litoriinamere ja Limneamere sügavaveelisteks seteteks on peamiselt mereline muda, kuid ka aleuriidid ja liivad. Rannikulähedases madalmeres levivad Limneamere kruusa, liiva ja aleuriidisetted (Suuroja, 2016).

Kaasaegsed põhjasetted jagunevad kaheks litotüübiks:
(a) Orgaanikarikkad savialeuriitsed setted, mis esinevad lahe sügavamates osades (50-115 m),

kus on valdavalt väga madal hüdrodünaamiline energia ja tingimused saviosakeste ning orgaanilise ainese ladestumiseks; (b) Orgaanikavaesed liivaaleuriitsed setted, mis on tekkinud rannikulähedastel aladel liikuvaveelistes tingimustes. Need setted on eriteralised, savimineraalidevaesed ning koosnevad põhiliselt kvartsist, päevakividest ja karbonaatsete kivimite teradest (Suuroja et al., 2016).

2 Fe-Mn konkretsioonid

Raud ja mangaan on rasked siirdemetallid, mis tihti esinevad koos erinevates geoloogilistes keskkondades (Allan & Wasiljeff, 2015). Meredes settiv raud ja mangaan pärinevad peamiselt kontinentaalsete kivimite murenemisest, milles tekkinud lahustunud ioonid ja kolloidsed osakesed transporditakse valdavalt fluviaalse erosiooniga meredesse, kus need akumulēeruvad merepõhja (Poulton & Raiswell, 2002). Lisaks peamisele jõgede sissekandele satuvad Mn ja Fe ookeanidesse ka jäämägede, eolse transpordi ja ookeani keskahelike hüdrotermaalsete süsteemide vahendusel. Läänemerre kantakse Fe-Mn oksiidne kolloidne ja suspendeeritud materjal sisse tavaliselt jõgede poolt. Kolloidse materjali sissekanne merre neutraliseerib pinnaosakeste laenguid, mis teeb võimalikuks elektrolüütilise koagulatsiooni ja tekkinud koagulaatide sadestumise (Allan & Wasiljeff, 2015).

Suur osa ookeanidesse kandunud mangaanist ja rauast moodustab ookeanides Mn ja Fe-rikkaid setteid, mis esinevad tüüpiliselt Fe-Mn konkretsioonidena. Lisaks Läänemerele on Fe-Mn konkretsioonid laialt levinud ka teistes madalveelistes Euroopa meredes nagu Valges meres, Barentsi meres ja Mustas meres (Glasby et al., 1997).

Läänemeres kontrollivad mangaani ja raua levikut ning jaotumist eelkõige just põhjalähedase veekihi redokstingimused (Glasby et al., 1997). Tavaliselt tekivad raua- ja mangaanikongkretsioonid piirkondadesse, kus settimiskiirused on väikesed või settimine üldse puudub (Allan & Wasiljeff, 2015). Sesoonsed redokstsüklid, aeglane settimine ja hõljumilise muda pidev ärakanne soodustavad raua- ja mangaanikongkretsioonide tekkimist (Glasby et al., 1997). See avaldub eriti piirkondades, kus orgaanilise materjali settimiskiirused on madalad ning põhjaseteteks on aleuriitsed-savikad mudad. Konkretsioonidega seotud põhjasetted on

valdavalt järvelised või jääjärvelised savid. Peamiselt leiduvad konkretsioonid <0.5 m sügavusel setetes (Allan & Wasiljeff, 2015).

Mineraloogiliselt koosnevad konkretsioonid põhiliselt raua (pool-)amorfsetest hüdroksiidest, mis esinevad tavaliselt hüdrogötiidi, götiidi ja harva ka hematiidina. Mangaani hüdroksiidid on tüüpiliselt birnessiidi ja/või poolamorfse Mn-oksühüdoksiidina. Hüdroksiidimass sisaldab paiguti ka karbonaate nagu kaltsiit-rodokrosiit-sideriit. Tavaline on kvartsi, päevakivi ja savimineraalide esinemine (Baturin, 2009).

Konkretsioonidel on varieeruv morfoloogia, mis on tingitud setete iseloomust ning merepõhja reljeefist (Zhamoida et al., 2007). Kuju järgi eristatakse nelja tüüpi konkretsioone: kooriktüüpi, keratüüpi, segatüüpi ja radiaalseid (kettakujulisi). Lasumustingimuste alusel eristatakse kaht rühma: (a) veealuste nõlvade jäänuksetetega kaasnevad kooriktüüpi konkretsioonid; (b) aeglase settimisega piirkondade keratüüpi või radiaalsed (kettakujulised) konkretsioonid (Allan & Wasiljeff, 2015).

Konkretsioonide kasvukiirus sõltub mere füüsikalise-keemilistest omadustest, substraadi tüübist, temperatuurist ja hoovustest (Baturin, 2009). Hiljutised uuringud on näidanud, et konkretsioonide kasv on üldiselt < 10 mm/kyr (Allan & Wasiljeff, 2015).

Konkretsioonid moodustuvad metallide sadestumisel hüdrogeenselt või diagenetiliselt setete pooriveest (Baturin, 2009). Konkretsioonid on enamjaolt kasvanud ümber detriitse tera (Poppe & Al, 1984). Neil on kontsentriiline struktuur ning koosnevad vahelduvatest raua- ja mangaanirikastest kihtidest (Allan & Wasiljeff, 2015). Raua- ja mangaanikonkretsioonid on head sorbendid mitmetele metallidele, mis on merre transporditud (Hlawatsch et al., 2002). Nende koostises on peamiselt raua ning mangaani oksiidid, hüdroksiidid ja oksü-hüdroksiidid, detriitsed silikaatsed mineraalid, aga väheses koguses ka jälgelemente ning haruldasi muldmetalle (Allan & Wasiljeff, 2015). Peale Mn ja Fe on peamisteks põhi- ja jälgelementideks P, Ca, Sr, Ba, Mo, Co, Zn, Ni, As, Pb, Sb, Tl, U, W, Y ja Ga (Baturin, 2009).

Raua-mangaani konkretsioonide moodustumine on tundlik põhjalähedase vee redokstingimuste suhtes ning üldiselt toimub Fe-Mn ühendite lahustumine anoksilistes tingimustes ning sadestumine hapnikurikas keskkonnas (Allan & Wasiljeff, 2015). Vahelduvad raua- ja mangaanirikad kihid on tõenäoliselt moodustunud keemiliste reaktsioonide tõttu, mis on tingitud redokstingimuste varieerumisest (Axelsson et al, 2002; Gasparatos et al., 2005).

Fe-Mn konkretsioonide tekkimine ja seda kontrollivad tegurid Läänemeres ei ole lõpuni selged, aga üldiselt moodustuvad raua- ja mangaanikongkretsioonid tugevate põhjahoovustega aladel (Glasby et al., 1997). Põhjahoovused toovad hapnikurikast vett ning varustavad piirkonda mangaani, raua ja teiste metallidega, mis pärinevad anoksilistelt aladelt. Mudarikastes ja hapnikuvaestes tingimustes tekkinud sültjad Fe-Mn-oksiidid on termodünaamiliselt ebastabiilsed ja võivad hoovuste abil kanduda piirkondadesse, kus on sobivamad tingimused väljasadestumiseks (Emelyanov, 1986). Lateraalne transport sellistelt mudarikastelt aladelt teistesse piirkondadesse on tõenäoliselt peamine metallide allikas konkretsioonide tekkel (Zhamoida et al., 2007; Glasby et al., 1997).

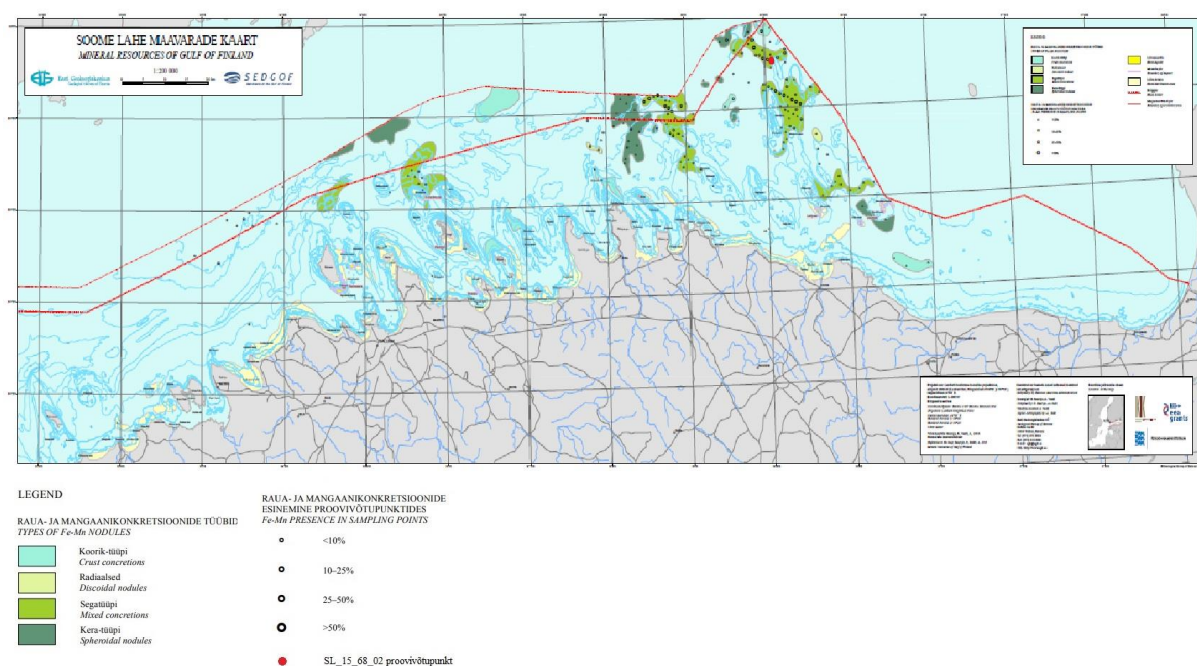
Samas võib vähemalt osa väljasettivast Mn-Fe massist pärineda redutseeritud metallide vertikaalsest liikumisest settemassis, kuna madala sulfaatide sisaldusega keskkondades osalevad Fe ja Mn oksühüdraadid anaeroobses metaani oksüdeerimises, mille tulemusena vabanevad Fe^{2+} ja Mn^{2+} (Och et al., 2012, Egger et al., 2014, Allan & Wasiljeff, 2015).

Siiski oletatakse, et peamine osa Fe-Mn konkretsioonidesse seotud elementidest on pärit pigem neid ümbritsevast setete pooriveest mitte otseselt veesambast. Suviti merepõhjas tekkivad anoksilised tingimused põhjustavad redokstundlike elementide diageenetilise mobiliseerumise, nende lateraalse transpordi, ning lahustunud mangaani ja raua diageenetilise rikastumise poorivees. Seetõttu on ka suvine konkretsioonide kasv aeglasem või puudub üldse. Samuti varieerub redokstingimuste muutumisel Fe ja Mn jaotumine - kevadise veesamba kihistumise alguses tekivad väheneva hapnikusisalduse tõttu merepõhjas suboksilised tingimused, mis suurendavad Mn sisaldust konkretsioonis. Suvel võivad anoksiliste tingimuste tekkimisel kasvada poorivees Fe sisaldused ning võib toimuda osaline Mn mobilisatsioon, mis põhjustavad konkretsioonis rauarikkamate kihtide tekke. Mn kontsentratsioonid suurenevad hapnikurikaste tingimuste taastumisel. Selline redokstingimuste muutustest tingitud Mn ja Fe separeerumine võib olla põhjuseks konkretsioonide kihilisele ehitusele (Hlawatsch et al., 2002).

3 Materjal ja metoodika

Käesolevas töös kasutatud Fe-Mn konkretsioonid koguti Eesti Geoloogiakeskuse ja Tallinna Tehnikaülikooli ühisprojekti „Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel“ (SEDGOF) raames. Selle projekti jooksul tehti 6 mereekspeditsiooni Soome Lahes Tallinna Tehnikaülikooli uurimislaevaga Salme.

Proovid koguti 30 cm servapikkusega Van-Veen ja Okeanologija tüüpi haardkopaga kaheksast uuringupunktist. Haardekopaga võetakse proovid merepõhja pealmisest kihist, kuid võimaldab võtta proove ka kõvematest pinnastest (Suuroja et al., 2016).



Joonis 1. Fe-Mn konkretsioonide leviku kaart Soome lahes (Suuroja et al., 2016).

Käesolevas töös uuriti kahte raua-mangaani konkretsiooni:

1)SL_15_068_2

2)SL_15_072_3

Uuritud konkretsioonidest olid valmistatud eelnevalt suuremõõdulised petrograafilised õhikud, mille kirjeldamiseks kasutati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna valgusmikroskoopi Leica DM

2500 P ja skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS EVO 15MA koos Oxford Aztec MAX80 energiadiispersiivse detektoriga (EDS). Elektronmikroskoopiliseks uuringuks kaeti õhikud süsinikuga ja neid vaadeldi kõrgvaakumirežiimis.

Mineraloogilise koostise määramiseks kasutati röntgendifraktomeetria (XRD) meetodit. Selleks puuriti neljast erinevast kihist materjal ning jahvatati käsitsi ahhaadist uhmris. Saadud pulbriest tehti pulberpreparaadid, mida mõõdeti Bruker D8 Advance difraktomeetril, kasutades Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit 3 – 70° 2 θ vahemikus. Mineraalne koostis interpreteeriti Rietveldi algoritmipõhise programmiga Topaz.

Haruldaste muldmetallide sisalduse ja leviku uurimiseks kasutati Agilent 8800 induktiivsidestatud - plasma massispektromeetrit (ICP-MS), mis oli ühendatud Cetac LSX 2G+ 213 nm laserablatsiooni (LA) süsteemiga. Laseri apertuuri suurus oli 40 μ m, laserkiire energiaga proovipinnal ~ 1 J/cm², tulistamissagedus joonmõõtmiste puhul 20 Hz ning punktmõõtmiste puhul 10 Hz. Ablatsioonaja pikkus punktmõõtmistel oli 40 s ning laserkiire liikumiskiirus joonmõõtmistel 40 μ m/s. Materjali transportimiseks ablatsioonikambrist ICP-MS-i kasutati He voogu 800 ml/min, millele lisati enne plasma moodustumist argoonivoog 850 ml/min.

Punktimõõtmiste käigus registreeriti järgmised massi ja laengu suhted ning nendele vastavad elemendid: ³¹P, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁸⁹Y, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ²³²Th, ²³⁸U. Joonmõõtmiste käigus registreeriti järgmised elemendid: ²⁷Al, ³¹P, ⁴³Ca, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr, ¹¹⁸Sn, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁵⁷Gd, ¹⁷²Yb, ¹⁸²W, ¹⁹⁵Pt, ²⁰⁸Pb, ²³²Th, ²³⁸U. Mõõtmiste puhul registreeriti massi ja laengu suhete signaale mõõteajaga 10ms. Kontsentratsioonide normaliseerimiseks monitooriti ⁵⁵Mn ja ⁵⁶Fe masse. Eeldades, et Fe+Mn sisaldus konkretsioonides on 30%, normaliseeriti sisaldused Fe+Mn kombineeritud signaali suhtes. Sisalduste arvutamiseks kasutati Glitter tarkvara ja tabelarvutusprogrammi. Elementide kontsentratsioonid proovides arvutati USGS GSD-1G standardi signaalide alusel. Selleks kasutati Guillong et al. (2012) avaldatud sisaldusi. Kvaliteedi kontrollimiseks kasutati BCR2-G standardit. Analüütiline seeria punktmõõtmistel koosnes keskmiselt 20-st proovi analüüsist, millele eelnesid ja järgnesid 3 analüüsi GSD-1G standardist ja 2 analüüsi BCR-2G referentsmaterjalist. Joonmõõtmiste korral mõõdeti enne ja peale analüütilisi signaale 3x GSD-1G ja 2x BCR-2G standardit. Analüüsides käigus jäi standardite arvutatud sisalduste varieeruvus alla 10%. Laserablatsiooni käigus võivad plasmas tekkida ¹⁵³BaO ioonid, mille mass ühildub ¹⁵³Eu signaaliga ja võib põhjustada viimase näiliselt kõrgeenenud kontsentratsiooni. Lisaks võivad kerged REE-d moodustada plasmas oksiide, mis kattuvad raskete REE-de signaalidega.

Kuna Ba ja kergete REE-de oksiidide moodustumise osakaal plasmas on võrreldav või madalam ThO moodustumisega, siis võimaldab Th/ThO signaalide suhe hinnata võimalikke interferentse. Analüüside ajal standardite mõõtmisel registreeritud Th/ThO vahekorrad jäid alla 0,2%, mis tähendab, et Ba ja kergete REE oksiidide moodustumise osatähtsus oli tühine ning ei mõjutanud mõõdetud REE signaale.

Lisaks punkt ja joonanalüüsidele tehti laser-ablatsiooni ICP-MS meetodil pindalaline kaardistamine. Registreeriti järgmised elemendid: ^{31}P , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{238}U , ^{43}Ca , ^{88}Sr , ^{32}S . Laserkiire tugevuseks oli 0.3 J/cm^2 , liikumiskiiruseks $260 \text{ }\mu\text{m/s}$ ning ablatsiooni pikkuseks 300 s. Lasertäpp oli 65 mikromeetrine ruut. ^{31}P ning ^{32}S puhul registreeriti kõigi massi ja laengu suhete signaale mõõteajaga 6 ms ning ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{238}U , ^{43}Ca , ^{88}Sr puhul 6,5 ms. Kaardistamise andmetöötlus toimus programmiga Iolite.

4 Tulemused

4.1 Petrograafia

Konkretsioon SL-15-68-02 on elliptiline 6,4 cm pikkusega ning 2,6 cm laiusega kontsentrilise ehitusega moodustis millel on selgelt eristuv tuum ning erineva laiusega korrapäraseid kasved. Kihtide laius kasvab 50 mikromeetrist tuuma ümber kuni 3 millimeetrini konkretsiooni välisosas. Tüüpiliselt on tumedamad Mn-rikkad kihid laiemad kui heledamad Fe-rikkad kihid.



Joonis 2. Fe-Mn konkretsioon õhikus SL_15_68_02. Optilise mikroskoobi pilt.

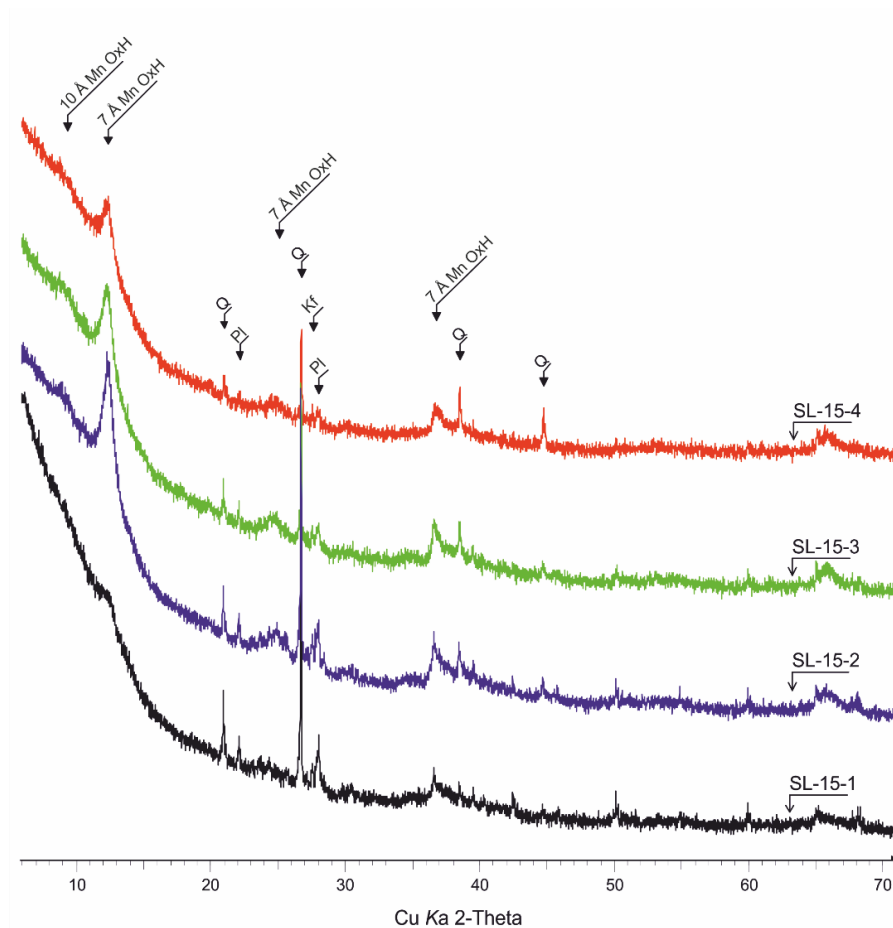
Konkretsioon SL-15-72-03 on ümara põhiplaaniga ja 6 cm läbimõõduga (Joonis 3). Keskmes oleva tuuma ümber on kasvanud kihid ellipsoidsed. Tumedad Mn-rikkad kihid on selgelt laiemad kui heledad Fe-rikkad kihid. Kihtide paksus varieerub näiliselt < 1 mm kuni 1 cm.

4.2 Mineraloogia

Mineraloogiline analüüs teostati **konkretsiooni SL-15-72-03** ristlõikel neljast erinevast kohast puuritud materjalist (Joonis 3). Mineraloogiline analüüs näitab, et konkretsioonid koosnevad põhiosas pool-amorfsest Mn-oksühüdroksiidide massist (Joonis 4), milles esinevad lisanditena kvarts ja päevakivid. Mangaani karbonaate või Fe-fosfaate (vivianiit) uuritud proovides ei leidunud. Mangaani poolamorfne faas on identifitseeritav nii 10 Å kui ka 7 Å manganiidi tüüpi mineraalina, mis on tüüpiline Mn-faas Läänemere Fe-Mn konkretsioonides (Glasby et al., 1997).



Joonis 3. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_72_03 läbilõige ja mineraloogilisteks analüüsideks puuritud proovide asukohad.

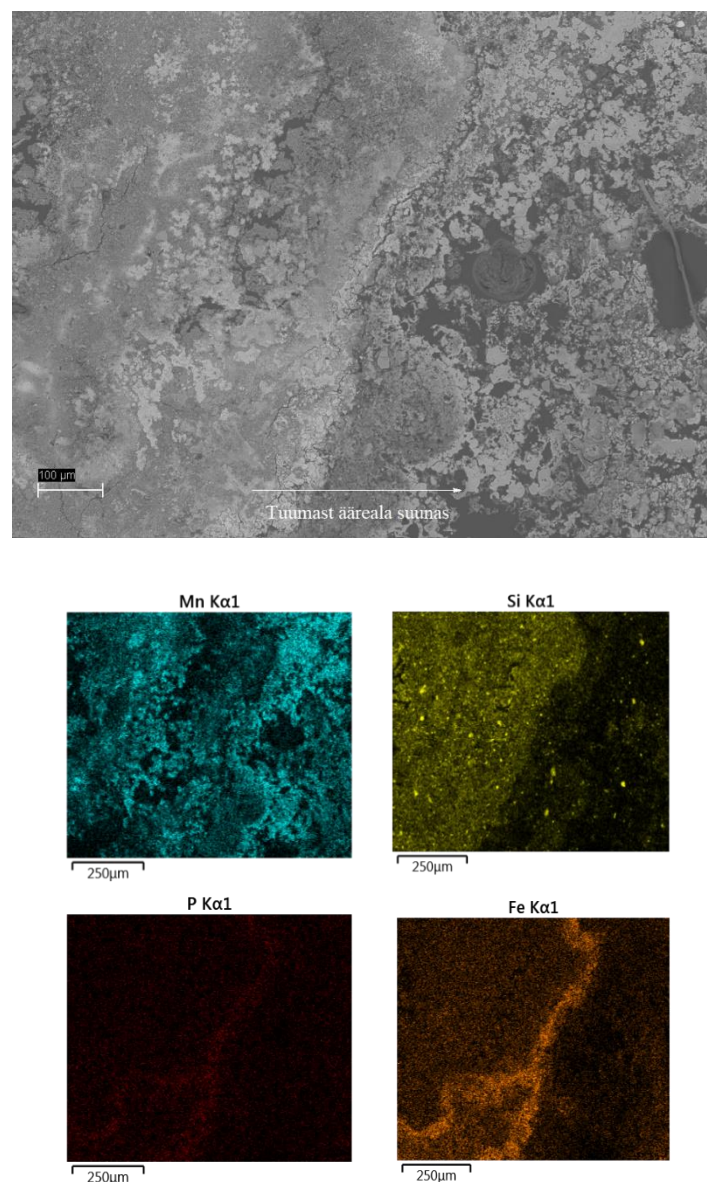


Joonis 4. Fe-Mn konkretsiooni SL-15-72-03 analüüside röntgendifraktogrammid. Q – kvarts, Pl – plagioklass, 10Å Mn OxH ja 7Å Mn OxH - manganiit.

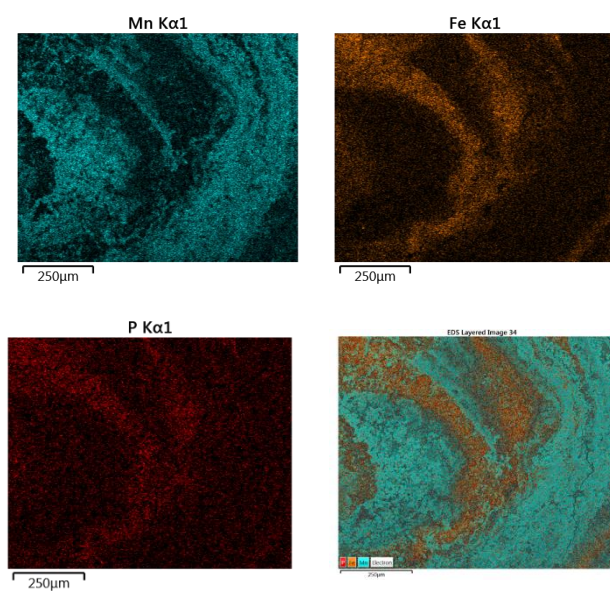
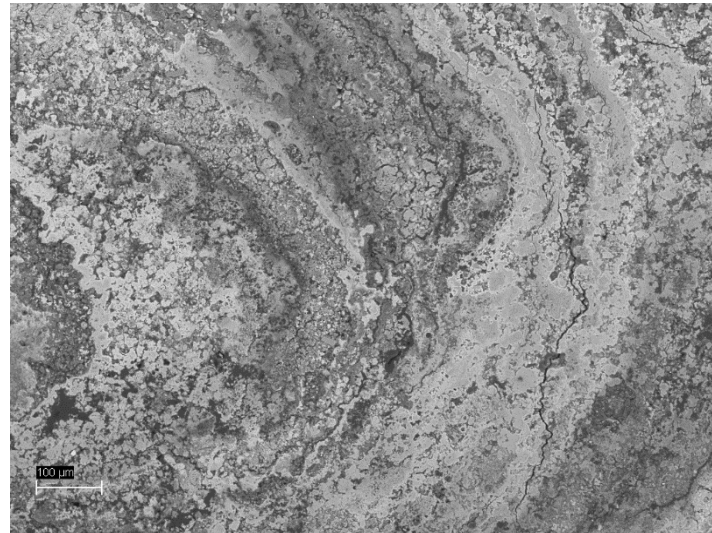
4.3 Mikrostruktuur ja elementide leviku kaardistamine skaneeriv elektron-mikroskoobiga

Konkretsioonide mikrostruktuuri ning põhielementide levikut vaadeldi **konkretsiooni SL_15_68_02** õhikust skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM). Tagasihajunud elektronide detektoriga saadud kujutistel (*back-scattered electron image* – BSE) avaldub konkretsiooni ristlõige erineva heleduse ja laiusega vööndites (Joonis 5). BSE kujutise heledus sõltub elektronkiirega pommitava materjali keskmisest aatommassist ning heledamad vööndid tähistavad Fe-rikkamaid kihte. Seda kinnitab ka elementide jaotuse kaardistamine energiadiispersiivse detektoriga (EDS), mis näitab vastavuses BSE kujutisega Fe ja Mn kihtide vaheldumist. Rauarikkad kihid on läbivalt kogu konkretsiooni ulatuses õhemad ning konkreetsemad. Mangaanirikkad kihid on laiemad ning hajusamad. Tüüpiliselt algab Fe-rikas

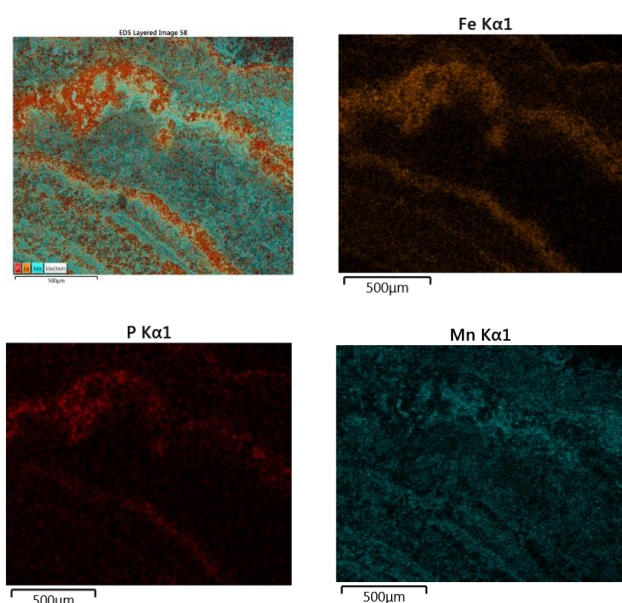
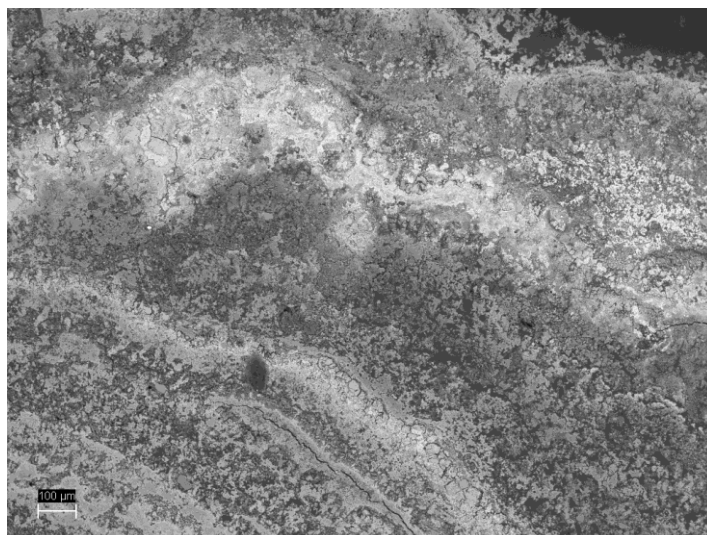
kiht terava piiriga ning läheb sujuvalt üle Mn-rikkaks kihiks. Üleminek homogeenest tuumaosast kihilisusele on selgelt eristuv nii BSE kujutisel kui ka EDS kaardistuses (Joonis 5). Tuum on võrreldes kihilise osaga märgatavalt kõrgema Si sisaldusega, mis on valdavalt jaotunud hajusalt, kuid esineb Si kaardil ka üksikute eredate teradena, mis arvatavasti vastavad kvartsi terakestele. Peale Si kaardistati ka fosfori levikut, mille sisaldused on reeglina madalad, ulatudes üksikutes tsoonides kuni 5,3 wt%. P levik EDS kaardistamisel on raskesti tuvastatav, kuid valdavalt assotsieerub Fe-rikaste kihtidega. Fosfori kontsentratsioonid on suuremad peamiselt konkretsiooni äärealal.



Joonis 5. Konkretsiooni SL_15_68_02 tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis tuuma üleminekul ja Fe, Mn, Si ja P leviku kaardistus samas piirkonnas.



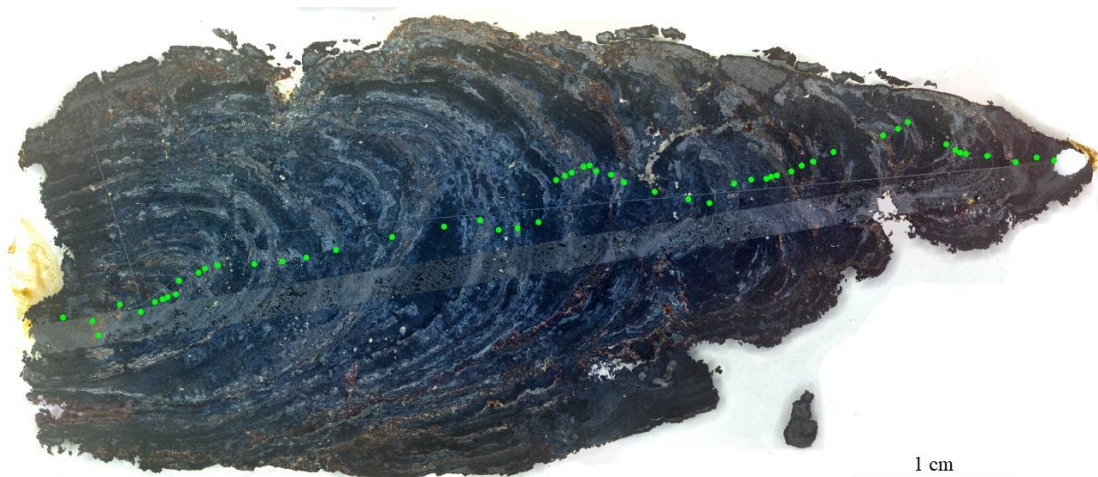
Joonis 6. Konkretsiooni SL_15_68_02 keskosa tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis ja sama ala Fe, Mn ja P kaardistus.



Joonis 7. Konkretsiooni SL_15_68_02 ääre tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis ja Fe, Mn ja P kaardistus.

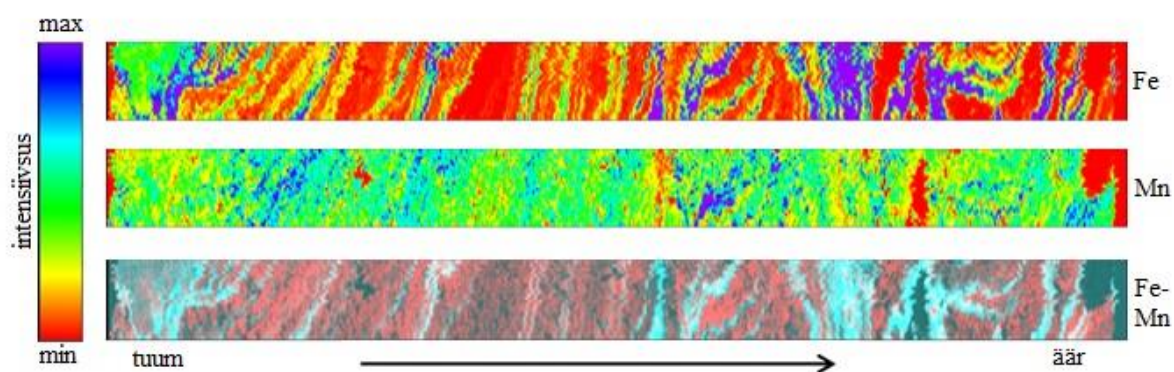
4.4 Laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetriline analüüs

Põhi- ja ennekõike jälgelementide kaardistamine ning haruldaste muldmetallide (*REE*) jaotumise ja sisalduste analüüs tehti laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetrilisel (LA-ICP-MS) meetodil. Mõõtmised tehti **konkretsiooni SL-15-68-02** õhikust punktanalüüsidenä erinevatest kasvukihtidest radiaalselt konkretsiooni pikiteljel ning kaardistati sellega paralleelselt 1,3-mm laiuse ribana (Joonis 8).



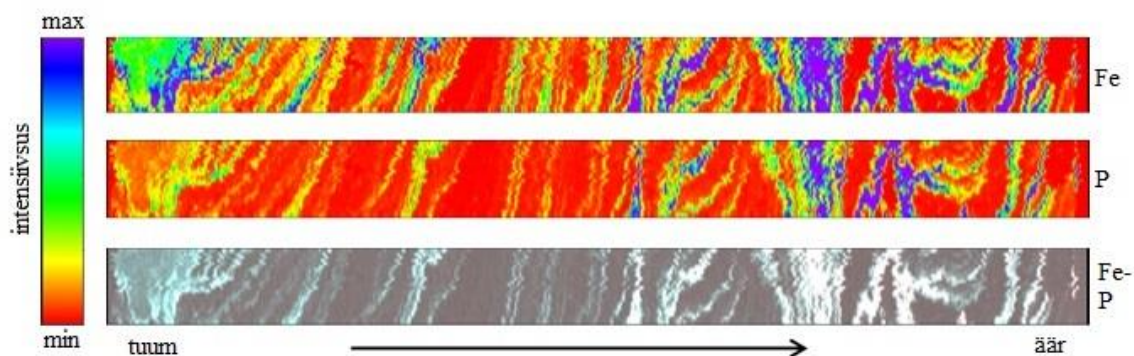
Joonis 8. Kvantitatiivsete punktmõõtmiste ning joonmõõtmiste paiknemine ning kaardistamise riba asukoht õhikus SL_15_68_02.

LA-ICP-MS mõõtmised näitavad, et konkretsiooni tuum on suhteliselt homogeenne ning koosneb valdavalt raua amorfsetest oksühüdrosiidsetest massidest. Samuti kasvab Fe sisaldus võrreldes mangaaniga konkretsiooni äärealadel (Joonis 9). Tüüpiliselt on Fe ja Mn kihid selgelt eristuvad, kuid sarnaselt EDS kaardistamisele on signaalide kattuvus Fe-rikaste kihtide äärealadel.



Joonis 9. Fe-Mn konkretsiooni proovi SL_15_68_02 kaardistamisel mõõdetud Fe ja Mn signaali suhteline intensiivsus. Alumisel joonisel on Mn ja Fe levik ülekattumisega ning punane toon märgib Mn-rikkaid kihte ja sinine Fe-rikkaid kihte. Valged toonid näitavad piirkondasid, kus Fe ja Mn signaal kattub.

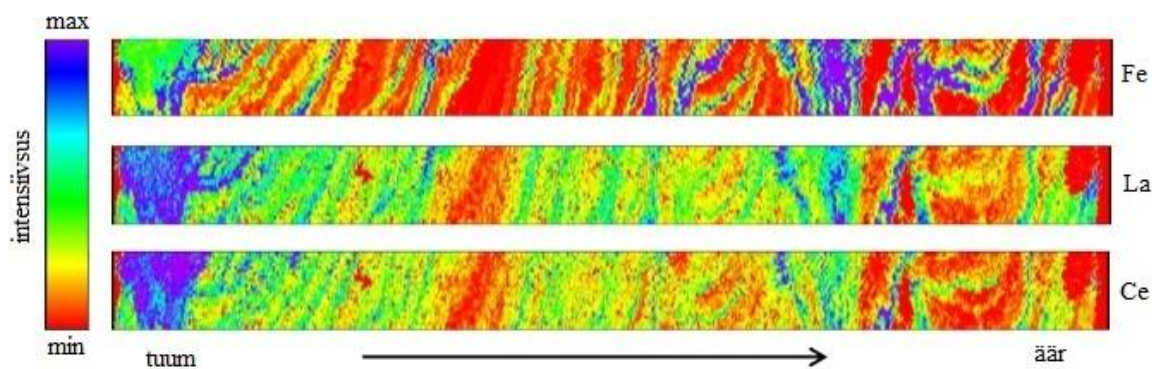
ICP kaardistamine näitas selget seost Fe ja P levikus ning fosforirikkad kihid on otseselt seotud kõige rauarikkamate tsoonidega (Joonis 10).



Joonis 10. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 kaardistamisel mõõdetud Fe ja P signaali suhteline intensiivsus. Alumisel joonisel on Fe ja P levik ülekattumisega. Punane toon märgib P kontsentreerumist ning sinine Fe-rikkaid kihte. Tumedad piirkonnad näitavad P ja Fe signaali madalat intensiivsust ning valged piirkonnad Fe ja P signaali kattumist.

Peale fosfori on rauarikastes kihtides selgelt kõrgemad Cr, Ti, V, Co, Zn, Sr, Sn, Th, U ning REE sisaldused. Seevastu mangaanirikastes kihtides on kontsentreerunud W, Ni, Ba ning Cu.

Pindalaline kaardistamine näitab La ja Ce kontsentreerumist konkretsiooni tuumaosasse ning samuti on kohati La ja Ce sisaldused kõrgemad välimistese rauakihtides (Joonis 11).

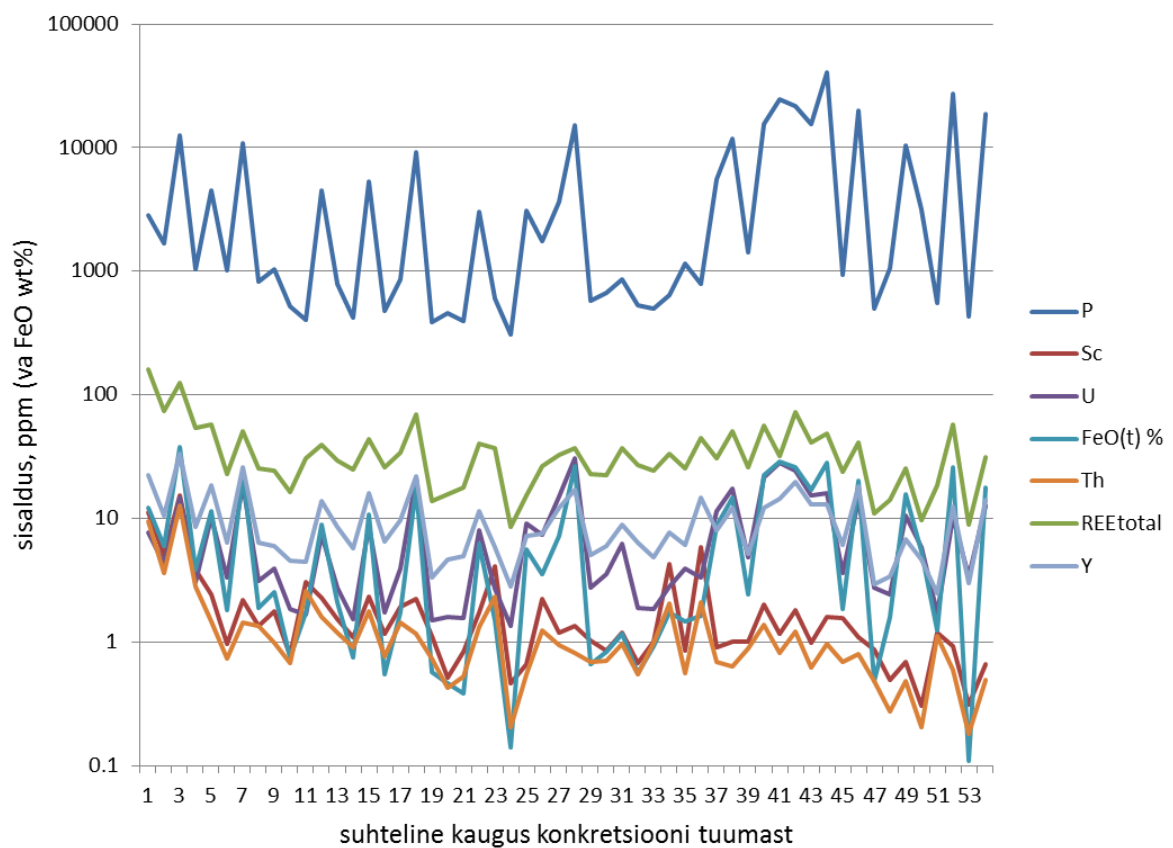


Joonis 11. Fe-Mn konkretsiooni proovi SL_15_68_02 kaardistamisel mõõdetud Fe, La ja Ce signaali suhteline intensiivsus. Ülemisel joonisel on toodud Fe, keskmisel joonisel La ning alumisel joonisel Ce signaal.

Kvantitatiivsete punktmõõtmiste (Joonis 12) tulemused näitavad, et Fe-rikastes kihtides on peale fosfori ka kõrgemad U, Th, Sc, Y ning REEde sisaldused (Joonis 13).



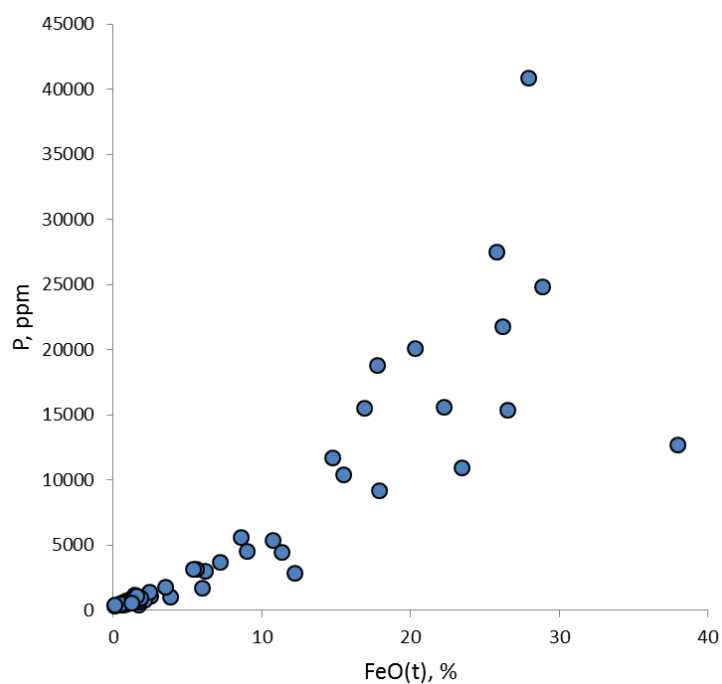
Joonis 12. Kvantitatiivsete punktmõõtmiste asukohad õhikus SL_15_68_02.



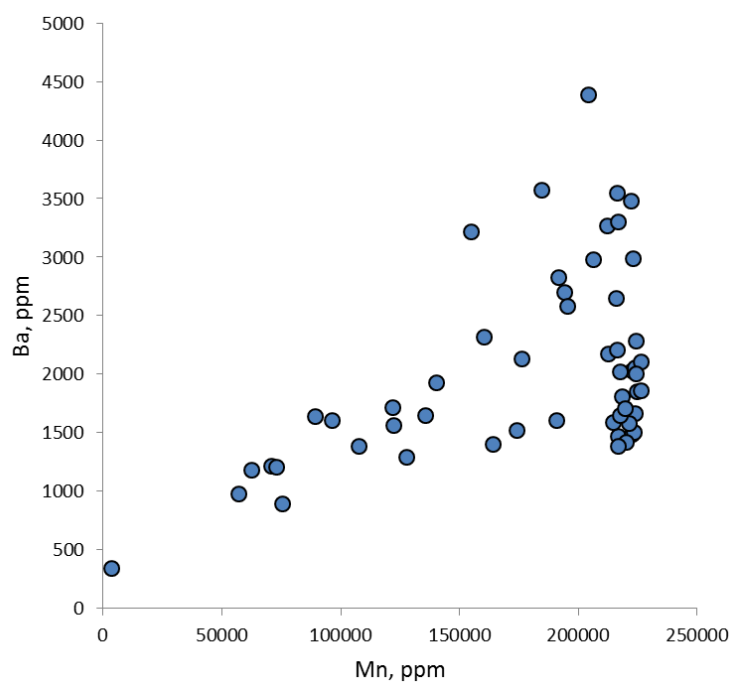
Joonis 13. Fe ja P, Sc, Y, Th, U ja REEtotal sisalduste muutumine konkretsiooni ristlõikes

Väga selget korrelatsiooni Fe sisaldustega näitab fosfor (Joonis 14). Fosfori sisaldused on madalamad tuumaosas ning kõrgemad konkretsiooni äärealas (varieeruvus konkretsiooni läbilõikes on 308,5 ppm - 40863,3 ppm). Ti, Sc, Y, Th ja REEde sisaldused on märgatavalt

suuremad tuumas võrreldes kontsentratsioonidega kihtides. Samas on Ba koondunud pigem mangaanirikastesse kihtidesse (Joonis 15).

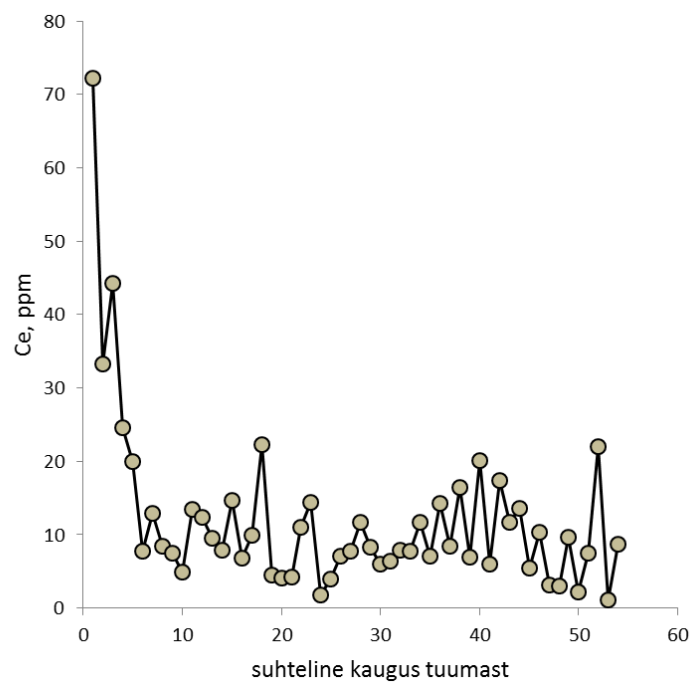


Joonis 14. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 Fe ja P omavaheline seos.

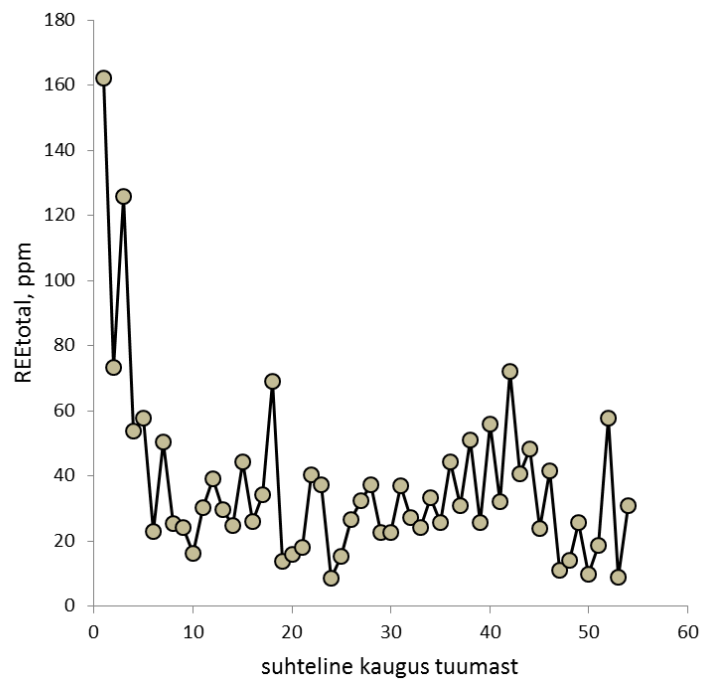


Joonis 15. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 Mn ja Ba omavaheline seos.

Haruldaste muldmetallide (*REE*) jaotumine on konkretsiooni läbilõikes varieeruv. Valdavalt on REEd kontsentreerunud tuuma, mis eriti selgelt avaldub kergete REE-de (nagu Ce ja La) sisalduste muutumises konkretsiooni ristlõikes. REE-de summa (Σ REE) näitab samasugust trendi. Välimistes kihtides paiknevad REEd suurema rauasisaldusega kihtides (Joonis 16; Joonis 17). Σ REE sisaldused on kõrgeimad tuumaosas – 162,3 ppm ning madalaimad konkretsiooni keskosas olevas mangaanirikkas kihis - 8,5 ppm.



Joonis 16. Konkretsiooni SL_15_68_02 Ce sisaldused suhtelise kauguse muutumisel tuumast äärالا suunas.



Joonis 17. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 Σ REE sisaldused suhtelise kauguse muutumisel tuumast.

5 Arutelu

Haruldased muldmetallid (*Rare Earth Elements – REE*) on lantanoidide rühma elemendid, mille aatomnumbrid on 57-71. Lisaks loetakse haruldaste muldmetallide hulka ütrium ja skandium. Elemendid jagunevad 2 gruppi: kerged (*LREE – Light REE*) ja rasked (*HREE – Heavy REE*) haruldased muldmetallid. LREE-d on madalama aatommassiga elemendid La-Eu. HREE-de hulka kuuluvad Ga-Lu ning Yb. REE-d on üldjuhul kolmevalentsed, va tseerium (Ce^{4+}) ja euroopium (Eu^{2+}), mis on redokstundlikud. Tseerium on oksüdeerivas merelises keskkonnas tüüpiliselt neljavalentne (Piper & Piper, 1974). Selline käitumine võib põhjustada Ce ja/või Eu sisalduste muutumist (nn anomaaliaid) võrreldes teiste REE-dega. Näiteks Ce madalam sisaldus merevees võrreldes teiste REE-dega ehk negatiivne Ce anomaalia on tingitud Ce^{3+} oksüdeerumisest Ce^{4+} vormi ning Ce kiiremast eemaldamisest setetesse. Samuti on näiteks hüdrotermaalsetes fluidides tavaliselt positiivne Eu anomaalia (st Eu kõrgem sisaldus võrreldes teiste REE-dega), mis on põhjustatud Eu^{3+} redutseerumisest Eu^{2+} ja paremast lahustuvusest/mobiilsusest redutseerivates ja kõrgetemperatuurilistes keskkonnatingimustes. REE-d esinevad maakoores reeglina hajusalt, aga on samas laialt levinud ning neid leidub erinevates mineraalides, näiteks haliitides, karbonaatides, oksiidides, fosfaatides ja silikaatides (Wang & Liang, 2015).

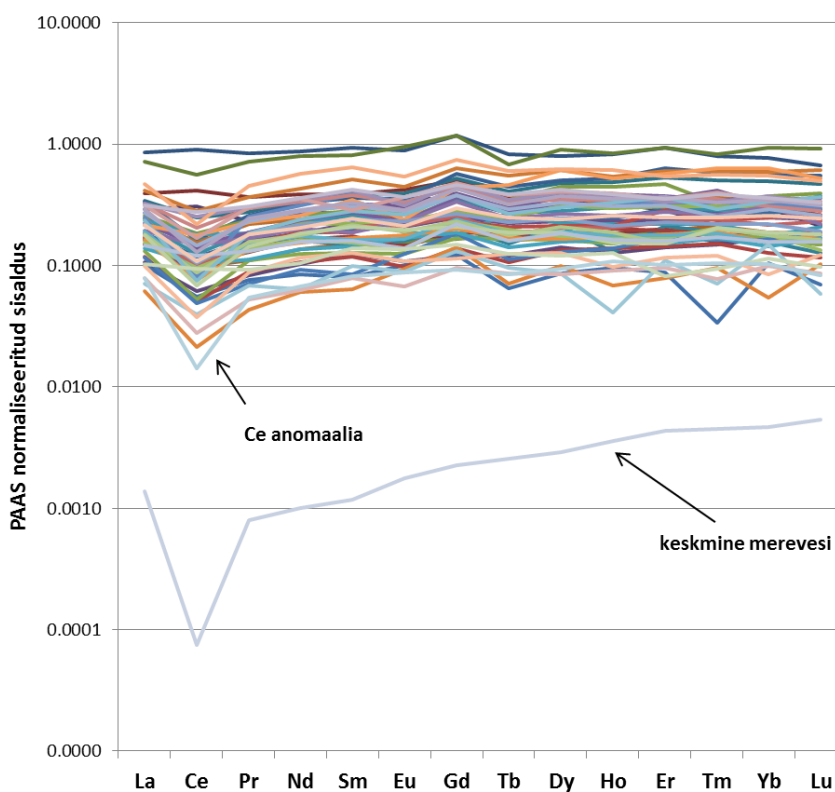
Haruldaste muldmetallide geokeemilised omadused leiavad laialdast kasutamist tard- ja moondekivimite evolutsioneerumise uurimisel ning settimise või (ümber-)kristalliseerumise keskkonnatingimuste hindamiseks, ookeanilise paleokeskkonna muutuse, setete päritolu ning setendite tektoonilise konteksti hindamiseks (Chang et al., 2016; Holser, 1997; Cullers et al., 1987). REE-de sisaldusi ja ennekõike nende omavahelisi suhteid Fe-Mn konkretsioonides saab kasutada REE-de päritolu ja konkretsioonide tekketingimuste ning mehhanismide selgitamiseks (Bau et al., 2014). See tuleneb sellest, et REE-de keemilise sarnasuse tõttu ei toimu merevees nende fraktsioneerumist (va Ce^{4+}) (Piper & Piper, 1974).

Haruldaste muldmetallide sisaldus

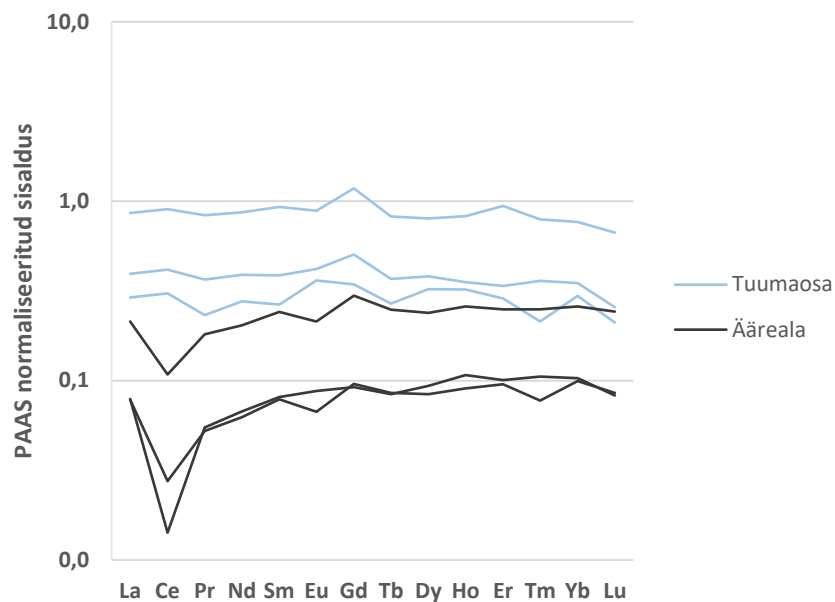
Konkretsioonides sisalduvate REE-de peamine allikas on terrigeenne materjal (Baturin, 2009). Merelistes keskkondades kontrollib REE-de käitumist nende kaasahaaramine kontinentidelt ja adsorbeerumine ookeani keskahelike hüdrotermaalsetest süsteemidest sissekanduvatele raua ja mangaani kolloidsetele osakestele. REE-de sidumine mereveest Fe-Mn konkretsioonide poolt on üks olulisemaid REE-de geokeemilisi lõksusid ning seetõttu on merelised Fe-Mn

konkretsioonid võrreldes mereveega rikastunud haruldastest muldmetallidest (Ohta & Kawabe, 2001).

Uuritud konkretsiooni SL_15_68_02 haruldaste muldmetallide keskmise Austraalia savikivimite standardi (*Post Archean Australian Shale – PAAS*) suhtes normaliseeritud REE spektrit iseloomustab nõrk kergete REE-de (*LREE – Light REE*) vaesustumine. Võrreldes tänapäevase merevee REE spektriga (Joonis 18) puudub uuritud konkretsiooni REE spektris selge raskete REE-de (*HREE – Heavy REE*) rikastumine. Spekter on kujult sarnane, aga reeglina madalamate sisaldustega kui keskmiste savikivimite spekter. Erandiks on tuumast mõõdetud REE-de sisaldused, mis on sarnased PAAS standardile. Kuigi REE sisaldused on mereveega võrreldes rikastunud keskmiselt 10 korda, siis tuumas kasvavad REE sisaldused tuntavalt ning rikastumine on konkretsiooni tuumas kuni 1000 korda suurem võrrelduna tüüpiliste merevee sisaldustega (Joonis 18). Haruldaste muldmetallide sisaldused on eriti kõrged tuuma keskosas ning sisaldused langevad kiiresti konkretsiooni äärtel (Joonis 17). Kihilisuse lõikes on kõrgemad REE-de kontsentratsioonid kõrge rauasisaldusega kihtides ning eriti rauarikkas tuumas. Sellise rauaühenditega seotud jaotumise tõenäoliseks põhjuseks on kolloidsete Fe-oksühüdrosiidide tugevam REE-de adsorbeerimisvõime võrreldes Mn-ühenditega (Liu et al., 2017).



Joonis 18. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 ja keskmise merevee REEde spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.



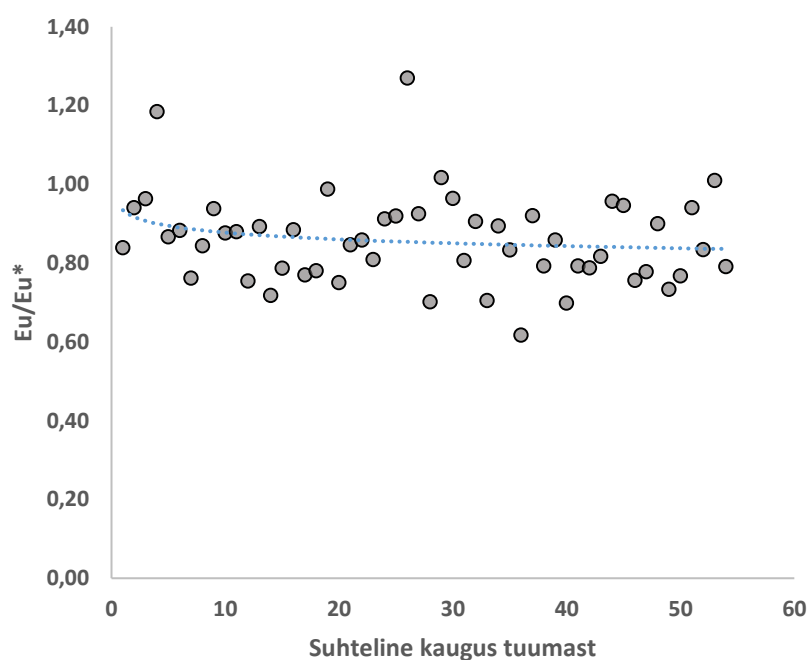
Joonis 19. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 mõõdetud tuuma- ja ääreala REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.

Ce ja Eu anomaalia

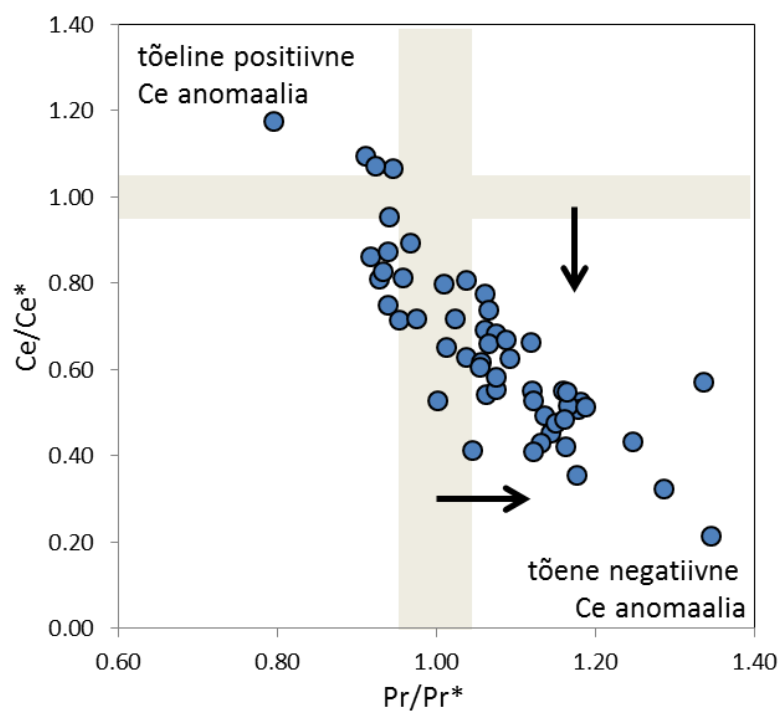
Ce ja Eu muutuv valents võimaldab hinnata fluidi- ja settekeskkondade redokstingimusi. Näiteks tänapäevasele hapnikulisele mereveele on iseloomulik negatiivne Ce anomaalia (st Ce vaesestumine võrreldes teiste REE-dega) ning HREE-de rikastumine. Samuti positiivne La anomaalia ning kõrged nn merelised Y/Ho suhted (Bau & Dulski, 1996). Settimisaegsete keskkonnatingimuste uurimiseks leiab enim kasutamist Ce fraktsioneerumine, mille põhjuseks on Ce muutuv oksüdatsiooniaste (Pinti, 2011). Merevee negatiivne Ce anomaalia on tingitud Ce^{3+} oksüdeerumisest rasketilahustuvateks (immobiilseteks) Ce^{4+} vormideks, mistõttu viiakse Ce eelistatult mereveest välja ja merevesi ise vaesustub võrreldes teiste REE-dega Ce suhtes (Piegras & Jacobsen, 1992). Samas võib Fe-Mn konkretsioonides toimuda omakorda Ce rikastumine, mis on tingitud lahustunud Ce^{3+} oksüdatiivsest kaasahaaramisest MnO_2 poolt (Goldberg, 1963).

Ce anomaali (Ce/Ce^* suhe) arvutati valemi $Ce/((La+Pr)/2)$ alusel ning Eu anomaalia väärtus (Eu/Eu^* suhe) valemi $Eu/((Sm+Gd)/2)$ järgi. Ce anomaalia väärtused varieeruvad konkretsioonis 1,2 – 0,2 vahel, tüüpiliselt on anomaalia väärtused 0,4 – 0,6 vahel. Negatiivsed Ce anomaalia väärtused on pigem konkretsiooni välisosas. Tuumaosas selle ulatus väheneb

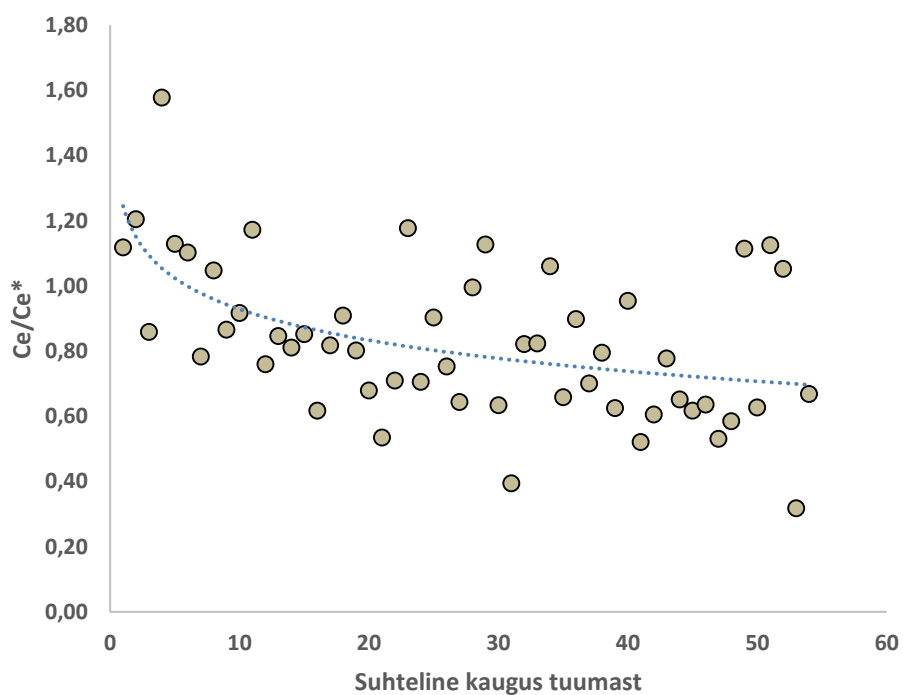
ning on märgata kerget positiivset anomaaliat. Samuti on konkreetsioonides läbivalt nõrk Eu negatiivne anomaalia (Joonis 20). Ce anomaalia võib olla põhjustatud mitte ainult redokstingimuste muutumisest, vaid võib olla näiline tingituna naaber REE-de anomaalsest käitumisest. Seepärast on Ce anomaalia määramine merevees ning merelistes setetes keeruline. Eriti ilmneb see juhul, kui keskkonnas on anomaalselt kõrged La sisaldused. Kuna Ce/Ce^* suhe arvutati valemi $Ce/((La+Pr)/2)$ järgi, siis negatiivne Ce-anomaalia võib tuleneda anomaalsest La rikastumisest ning ei pruugi olla seotud redokstingimuste muutumisega. Tõelise Ce anomaalia hindamiseks kasutatakse Pr/Pr^* suhet. Negatiivne Ce anomaalia on tõene juhul, kui $Pr/Pr^* > 1$, ja positiivne, kui $Pr/Pr^* < 1$. Mõõdetud tulemuste hindamisel on näha, et tuumas olev positiivne anomaalia ning üldine valdav negatiivne anomaalia on tõesed (Joonis 21) (Bau, & Dulski, 1996). Seega väljendab negatiivne Ce-anomaalia settimisaegsete redokstingimuste muutumist.



Joonis 20. Eu/Eu^* anomaalia suhtelise kauguse muutumisel tuumast ääreala suunas.



Joonis 21. Ce anomaalia kontroll Bau ja Dulski (1996) järgi.



Joonis 22. Ce/Ce^* suhe suhtelise kauguse muutumisel tuumast äärealale suunas.

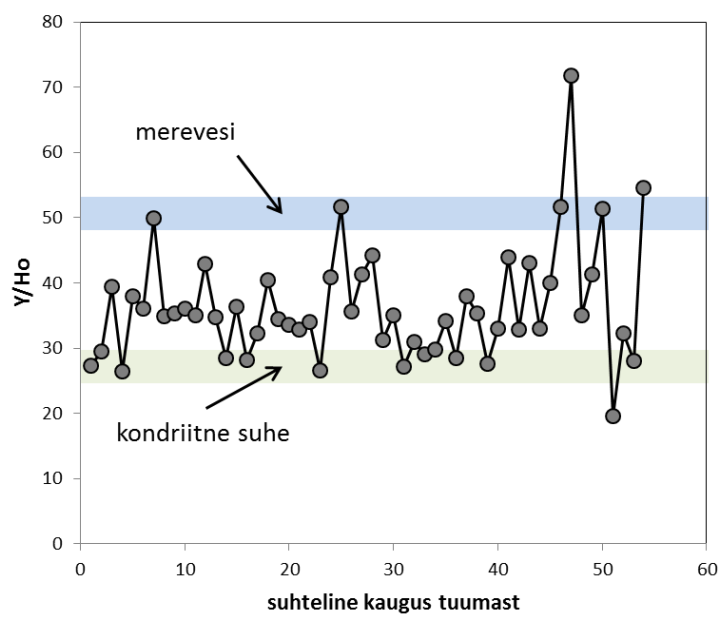
Kuna konkretsiooni ristlõikes on tegemist tõelise negatiivse Ce-anomaaliga, siis varieeruv Ce/Ce* kirjeldab muutuvaid redokstingimusi konkretsiooni kasvamisel. Tuumaosas olev positiivne anomaalia viitab algselt anoksiliste tingimuste olemasolule, mis tingis Ce remobilisatsiooni lahustuvatest Fe-Mn-oksü-hüdroksiididest anoksilistes tingimustes ja Ce kontsentratsiooni tõusu poorivees või veesambas. Seevastu negatiivne anomaalia näitab, et konkretsiooni edasisel kasvamisel oli veesambas või poorivees tegemist oksilise keskkonnaga (Wright et al., 1987).

Y/Ho suhe

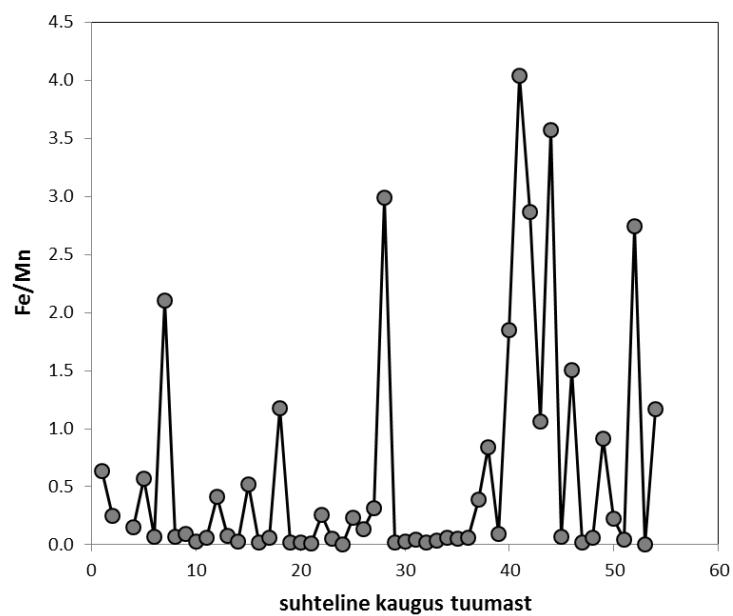
Y/Ho suhe kirjeldab settmiskeskkonna olemust. See näitab mere- või magedaveelisi tingimusi ning hüdrotermaalsete fluidide olemasolu või mõju suurust keskkonnas. Fe-Mn konkretsioonide moodustumisel on Y-Ho fraksioneerumine põhjustatud nende elementide erinevast reaktiivsusest, valdavalt nende elementide orgaaniliste ja anorgaaniliste kompleksühendite stabiilsusest merelises keskkonnas (Bau et al. 1996).

Y/Ho suhe on magmakivimites ja hüdrotermaalsetes fluidides ligikaudu 28, mis on ka Y/Ho kondriitseks väärtuseks (Bau et al., 1996). Merevees ning merelistes setendites on Y/Ho suhe tüüpiliselt > 50 (Nozaki, 1997). See on tingitud sellest, et Ho on merevees reaktiivsem Fe-Mn osakeste suhtes kui Y ja Ho viiakse mereveest välja koos kolloidsete Fe/Mn ühenditega. Ho adsorbeerub Fe ja Mn oksü-hüdroksiididele hapnikurikkas merevees, Y osakaal tõuseb ning selle tulemusena suureneb Y/Ho suhe (Bau, 1994).

Uuritud konkretsioonis SL_15_68_02 on Y/Ho suhe suuresti varieeruv ning on valdavalt <50. Vaid üksikutes punktides ulatub suhe kaasaegse merevee tasemeni. Mõningates kihtides on Y/Ho suhe seevastu lähedane kondriitsele väärtusele (Joonis 23). Selline Y/Ho käitumine on otseses kooskõlas eelistatud Ho sidumisega Fe-Mn-oksü-hüdroksiididega, mistõttu konkretsioonidesse salvestatud Y/Ho suhe näitab mereveega võrreldes olulist rikastumist Ho suhtes. Huvitavalt langevad Y/Ho suhte maksimumid kokku Fe/Mn suhte muutumisega samal transektil (Joonis 24). Kõrgemad Y/Ho tipud konkretsiooni keskosas ja suureamplituudiline Y/Ho varieerumine konkretsiooni äärel langevad kokku maksimumide ja variatsiooniga Fe/Mn suhetes. Seega Y/Ho suhe on sarnasem merevee väärtustele kihtides, mis on Fe rikkamad. See viitab sellele, et Mn-faasid on võrreldes Fe-ga tugevamad Ho sidujad.



Joonis 23. Y/Ho suhte varieerumine konkretsiooni ristlõikes



Joonis 24. Fe/Mn suhte muutumine konkretsiooni profiilil

Fe-Mn konkretsioonide geneetiline tüüp

Fe-Mn konkretsioonide geneetilist tüüpi saab määrata haruldaste muldmetallide alusel. Olenevalt sellest, millisest fluidist Fe-Mn-oksühüdrosiidid välja sadestuvad, jagunevad Fe-Mn oksühüdraadid tekkelt hüdrotermaalseteks setenditeks, hüdrogeenseteks koorikuteks, hüdrogeenseteks konkretsioonideks ja diageneetilisteks konkretsioonideks (Bau et al., 2014).

Hüdrogeensed koorikud ja konkretsioonid koosnevad Fe-Mn-oksühüdrosiididest, mis on merevees algselt kolloidosakestena. Sadestumine võib toimuda Fe-Mn koorikutena tahkele substraadile või Fe-Mn konkretsioonidena nukleatsioonitsentri ümber (Bau et al., 2014). Hüdrogeensed konkretsioonid ja koorikud on tüüpiliselt rikastunud REE-dest. Neil on väga aeglased kasvukiirused, mistõttu REE-d adsorbeeritakse mereveest pika aja jooksul. Hüdrogeensetel setenditel on tugev positiivne Ce anomaalia, mis on tingitud Ce^{3+} eelistatud haaramisest settivate osakeste poolt. Lisaks on neil kõrgemad Y kontsentratsioonid kui hüdrotermaalsetel setenditel. Märkatav on ka negatiivne Y anomaalia ja Y/Ho suhted jäävad vahemikku 30 - 40. See on tingitud madalast osakeste reaktiivsusest ning seega pikemast Y viibest merevees (Prakash et al., 2012).

Diageneetilised Fe-Mn konkretsioonid moodustuvad suboksilistes tingimustes poorivees või sette-vee piirpinnal. Diageneetiliste konkretsioonide kasvukiirus on oluliselt suurem kui hüdrogeensetel konkretsioonidel (Bau et al., 2014).

Hüdrotermaalsed Fe-Mn oksühüdrosiidid moodustuvad mereliste keskmise- või kõrgetemperatuuriliste hüdrotermaalse fluidide kokkupuutel külma mereveega (Bau et al., 2014). Hüdrotermaalsetel setenditel on nõrgalt negatiivne Ce anomaalia ning rikastumine HREE-dest. See võib olla tingitud oksüdatsiivsest sadestumisest madalatemperatuurilisest hüdrotermaalsest fluidist. Y/Ho suhted on madalad ning sarnased kondriitsele väärtusele. See näitab, et hüdrotermaalse setendite puhul on tegemist hüdrotermaalse päritolu oksiididega ning on väiksema merevee mõjuga. Hüdrotermaalse setendite puhul toimub REE-de eelistatud kaasahaaramine Fe-oksühüdrosiidide poolt kohe hüdrotermide vahetus läheduses (Prakash et al., 2012).

Bau et al. (2014) näitas, et Ce/Ce^* vs Nd ning Ce/Ce^* vs Y/Ho võrdlusel saab eristada Fe-Mn-oksühüdrosiidide erinevaid tekkeviise.

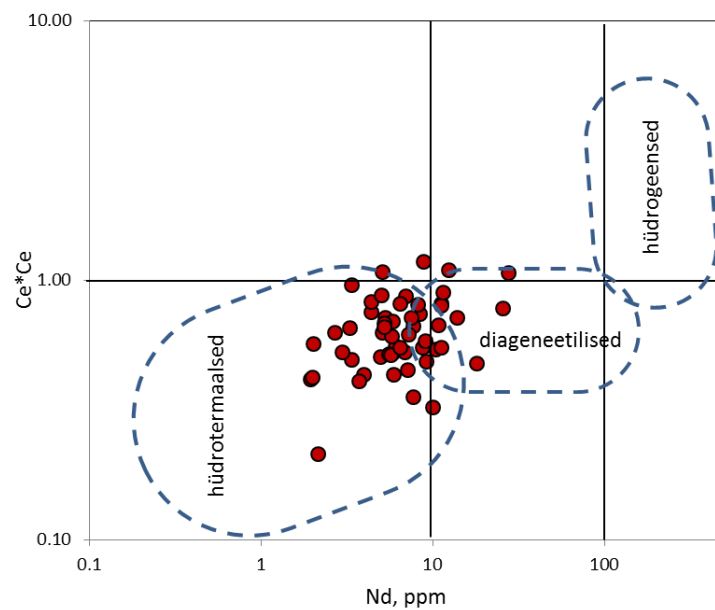
Kui hüdrogeensed koorikud ja konkretsioonid näitavad positiivset Ce ning negatiivset Y anomaaliat kõrgetel REY (*REY – Rare Earth Elements + Yttrium*) kontsentratsioonidel, siis

hüdrotermaalsete Fe-Mn oksühüdroksiidide puhul on madalatel REY kontsentratsioonidel Ce anomaalia negatiivne ning Y anomaalia positiivne. Hüdrogeensetel koorikutel ja konkretsioonidel on kõrged Nd sisaldused, kuid hüdrotermaalsete setenditele vastavad madalad Nd kontsentratsioonid.

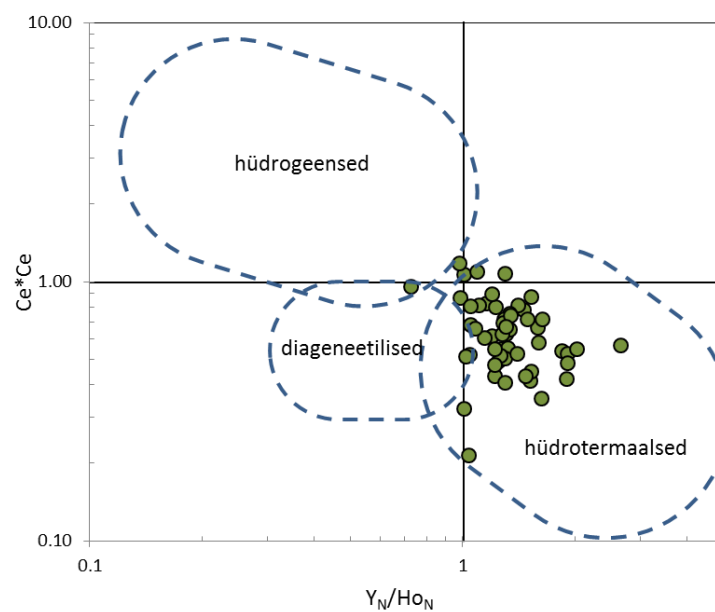
Diageneetilisi konkretsioone iseloomustab negatiivne Ce ja Y anomaalia REY kontsentratsioonidel, mis jäävad hüdrogeensete koorikute ja hüdrotermaalsete setendite REY sisalduste vahele. Diageneetilistel konkretsioonidel on keskmisel Nd kontsentratsioonid. Samuti saab eristada tüüpe, mis on nii diageneetilise kui hüdrogeense tekkega (Bau et al., 2014).

Uuritud konkretsiooni REE analüüsid näidatavad Ce/Ce* vs Nd graafikul (Joonis 25) valdavalt madalatel Nd kontsentratsioonidel negatiivset Ce anomaaliat ($Ce/Ce^* < 1$). Samas Ce/Ce* suhe kasvab suureneva Nd sisaldusega. Mõned mõõtmistulemused näitavad tuumaosas nõrka positiivset Ce anomaaliat ($Ce/Ce^* > 1$) ning madalaid Nd sisaldusi. Mõõdetud väärtused vastavad põhiliselt hüdrotermaalsetele tekketingimustele ning mõned tulemused vastavad diageneetilisele tekkele. Samuti Ce/Ce* vs Y/Ho sõltuvuse (Joonis 26) puhul on näha peamiselt negatiivset Ce anomaaliat ning positiivset Y anomaaliat. Samuti kasvab Ce/Ce* suhe Y/Ho suhte vähenemisega.

Enamik uuritud konkretsioonist saadud mõõtmistulemusi viitavad konkretsiooni hüdrotermaalsele tekkele. Kohati tuleb esile kerge positiivne Ce anomaalia ning Y anomaalia puudumine, mis viitab üleminekulisele tüübile hüdrotermaalsest diageneetiliseks. Arvestades Läänemere arengulugu ja kaasaegset seisundit on mõõdetud tulemused üllatavad. Aktiivse hüdrotermalismi ilmingud Läänemeres puuduvad ning isegi selle esinemisel peaks nende konkretsioonide puhul tegemist olema mitte hüdrotermaalsete vaid diageneetiliste konkretsioonidega. Samas näitavad mõõtmistulemused ilmselgelt hüdrotermaalist päritolu. Üheks põhjuseks võib olla Bau et al. (2014) ookeaniliste Fe-Mn konkretsioonide alusel väljatöötatud geokeemilise klassifitseerimissüsteemi mittesobivus riimiveelisele Läänemere keskkonnale või Soome lahe konkretsioonide ebaharilikule tekkekeskkonnale, mis geokeemilises mõttes jälgendab hüdrotermaalseid süsteeme, kus on samuti tugevalt kontrastsed ja kiiresti muutuvad redokstingimused. Vaadeldud ebakõla vajab edasist uurimist.



Joonis 25. Ce/Ce^* suhte ja Nd sisalduste võrdlus



Joonis 26. Ce/Ce^* anomaalia ja Y/Ho normaliseeritud suhte võrdlus

Kokkuvõte ja järeldused

Käesolevas töös uuriti Soome lahe Fe-Mn konkretsioone ning nendes sisalduvate jälgelementide ja peamiselt haruldaste muldmetallide paiknemist. Eesmärgiks oli iseloomustada haruldaste muldmetallide (*REE – Rare Earth Elements*) jaotumist, sisaldusi ning suhteid ja nende põhjal interpreteerida antud piirkonna konkretsioonide tekkekeskkonda ning geneetilist päritolu. Petrograafilised uuringud teostati valgusmikroskoobiga. Konkretsioonide mikrostruktuuri ning põhielementide levikut iseloomustati skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Põhi- ja jälgelementide kaardistamine, punkt- ja joonmõõtmised tehti laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetrilisel (LA-ICP-MS) meetodil.

Uuringud näitasid, et Fe-Mn konkretsioonil SL_15_68_02 on selgelt eristunud raua amorfsetest oksü-hüdroksiidsetest massidest koosnev tuum ning vahelduvad raua- ja mangaanirikkad kihid. Fe-kihid on põhiliselt kitsamad, konkreetsemad ja lähevad sujuvalt üle Mn-rikkaks kihiks. Mangaan paikneb konkretsioonis hajusamalt ning kihid on laiemad. Tuumas on märgata suuremat Si-sisaldust. Samuti on näha fosfori selget kontsentreerumist rauarikkasse kihti. Lisaks fosforile on Fe-rikastes kihtides kõrgemad Cr, Ti, V, Co, Zn, Sr, Sn, Th, U, Sc, Y ning REEde sisaldused. Mn-rikastesse kihtidesse on koondunud Ba, W, Ni ning Cu. Haruldaste muldmetallide (*REE*) sisaldused on kõrgeimad tuumaosas. Sarnaselt mereveega on konkretsiooni SL_15_68_02 REE spektris põhiliselt märgata negatiivset Ce anomaalia, kuid tuumaosas on märgata nõrka positiivset Ce anomaaliat. Lisaks on konkretsioonis läbiv nõrk Eu negatiivne anomaalia.

Tuumaosas esinev positiivne Ce anomaalia, viitab algselt anoksilistele tingimustele. Konkretsiooni kihilises osas on valdavalt läbiv Ce negatiivne anomaalia, mis näitab, et tegemist võis olla oksilise keskkonnaga.

Uuritud Fe-Mn konkretsiooni geneetilise tüübi määramiseks võrreldi Ce/Ce* suhteid Nd kontsentratsioonidega ning Y/Ho suhetega. Sellest selgus, et uuritud konkretsiooni mõõtmistulemused vastavad hüdrotermaalsele tekkele, mis ei vasta Läänemere konkretsioonide tekketingimustele ning probleem seega vajab edasisi uuringuid.

Summary

The aim of this study was to describe the distribution, concentrations and ratios of rare earth elements (*REE – Rare Earth Elements*) in ferromanganese concretions of the Gulf of Finland. Using the relations of REE-s it was possible to interpret the marine conditions and genetic type of ferromanganese concretions of the Gulf of Finland. The petrography, microstructures and the distribution of elements in the concretions were described by using optical and scanning electron microscopy (SEM). The concentrations and distributions of trace elements and ratios of rare earth elements in different layers of Fe and Mn were described using laser ablation-inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS).

Results of the study show clear difference between iron-rich core and alternating iron and manganese-rich layers of ferromanganese concretion SL_15_68_02 of the Gulf of Finland. Iron-rich layers are generally narrower and start with sharp boundary but the content of Mn increases outwards and transition to Mn-rich layer is gradual. Mn-rich layers are more diffuse and wider. Also, there is a greater concentration of Si in the core. There is a clear correlation between Fe and P. In addition to P, there are higher concentrations of Cr, Ti, V, Co, Zn, Sr, Sn, Th, U, Sc, Y and REEs in Fe-rich layers. Ba, W, Ni and Cu tend to concentrate in Mn-rich layers. Rare earth elements concentrations are greater in the core than in the outer layers. Compared to the REE specter of modern seawater, there is a resemblance in negative Ce anomaly. In the core, however, a slight positive Ce anomaly occurs. In addition, there is a weak negative Eu anomaly throughout the concretion.

The occurrence of positive Ce anomaly in the core refers to initial anoxic conditions. The dominating negative Ce anomaly might be the feature of oxic environment.

The Ce/Ce* vs Nd (ppm) and Ce/Ce* vs Y/Ho ratios were studied to discriminate the genetic type of ferromanganese concretions of the Gulf of Finland. The results show hydrothermal origin, which do not match the general genetic type of ferromanganese concretions of the Baltic Sea and therefore further research is needed.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajat Kaarel Lumistet abi eest SEMis ning Päärn Paistet koostöö eest LA-ICP-MS analüüside tegemisel. Samuti Aivo Leplandi ja Atko Heinsalu proovide eest.

Kasutatud kirjandus

- Alenius, P., Myrberg, K., & Nekrasov, A. (1998). The physical oceanography of the Gulf of Finland : a review. *Boreal Environment Research*, (November), 97–125.
- Allan, J., & Wasiljeff, M. (2015). Internal structure and geochemical properties of spheroidal ferromanganese concretions of the Baltic Sea Joonas Wasiljeff MSc . Thesis.
- Baturin, G. N. (2009). Geochemistry of Ferromanganese Nodules in the Gulf of Finland , Baltic Sea. *Lithology and Mineral Resources*, 44(5), 411–426.
<https://doi.org/10.1134/S0024490209050010>
- Bau, M. (2016). Evolution of the Yttrium-Holmium Systematics of Seawater Through Time Evolution of the yttrium-holmium systematics of seawater through time. *Mineralogical Magazine - Miner Mag*, 58A(January 1994), 1–3.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1994.58A.1.35>
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Afrika. *Precambrian Research*, 79(1–2), 37–55. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T., & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381, 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
- Berglund, E., Sandgren, P., Barnekow, L., Hannon, G., & Jiang, H. (2005). Early Holocene history of the Baltic Sea , as reflected in coastal sediments in Blekinge , southeastern Sweden. *Quaternary International*, 130(1), 111–139.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2004.04.036>
- Chang, C., Li, F., Liu, C., Gao, J., Tong, H., & Chen, M. (2016). Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils. *Acta Geochimica*, 35(4), 329–339. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0119-1>
- Cullers, R. L., Barrett, T., Carlson, R., & Robinson, B. O. B. (1987). Rare-Earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the wet mountains, Colorado, USA . *Cemical Geology*, 63(3–4), 275–297.
- Egger, M., Rasigraf, O., Sapart, C. J., Jilbert, T., Jetten, M. S. M., Röckmann, T., ... Slomp,

- C. P. (2014). Iron-Mediated Anaerobic Oxidation of Methane in Brackish Coastal Sediments. *Environmental Science & Technology*, 49(1), 277–283.
<https://doi.org/10.1021/es503663z>
- Emelyanov, E. M. (1986). FINNISH MÄRINE RESEÄRCH. *Basins of the Baltic Sea*, 253, 79–96.
- Gasparatos, D. (2015). Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules : Environmental implication Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules : environmental implication. *Enivironmental Chemistry Letters*, 2(July), 175–178. <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0092-5>
- Glasby, G. P., Emelyanov, E. M., Zhamoida, V. A., Baturin, G. N., Leipe, T., Bahlo, R., & Bonacker, P. (1997). Environments of formation of ferromanganese concretions in the Baltic Sea: a critical review. *Geological Society, London, Special Publications* , 119(1), 213–237. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1997.119.01.14>
- Goldberg, E. D., & Koide, M. (1963). Rare-Earth Distributions in the Marine Environment. *Geophysical Research*, 68(14), 4209–4217.
- Guan, Y., Sun, X., Jiang, X., Sa, R., Zhou, L., Huang, Y., ... Wang, C. (2017). The effect of Fe-Mn minerals and seawater interface and enrichment mechanism of ore-forming elements of polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 36(6), 34–46. <https://doi.org/10.1007/s13131-017-1004-4>
- Hein, J. R., & Koschinsky, A. (2013). *Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. Treatise on Geochemistry: Second Edition* (2nd ed., Vol. 13). Published by Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.011111-6>
- Hlawatsch, S., Garbe-Schönberg, C. D., Lechtenberg, F., Manceau, A., Tamura, N., Kulik, D. A., & Kersten, M. (2002). Trace metal fluxes to ferromanganese nodules from the Western Baltic Sea as a record for long-term environmental changes. *Chemical Geology*, 182(2–4), 697–709. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00346-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00346-1)
- Holser, W. T. (1997). Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(10.1016/S0031-0182(97)00069-2), 309–323. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00069-2](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00069-2)
- Nozaki, Y., Zhang, J., & Amakawa, H. (1997). The fractionation between Y and Ho in the

- marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1–2), 329–340.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00034-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00034-4)
- Och, L. M., Müller, B., Voegelin, A., Ulrich, A., Göttlicher, J., & Steiniger, R. (2012). New insights into the formation and burial of Fe / Mn accumulations in Lake Baikal sediments
 Author ' s personal copy New insights into the formation and burial of Fe / Mn accumulations in Lake Baikal sediments. *Chemical Geology*, 330–332(April 2018), 244–259. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.011>
- Ohta, A., & Kawabe, I. (2001). REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 695–703. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00578-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00578-0)
- Piepgras, D. J., & Jacobsen, S. B. (1992). The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 1851–1862. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90315-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90315-A)
- Pinti, D. L. (2011). Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Astrobiology*, (July 2011), 1432–1436. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4>
- Piper, D. Z., & Piper, D. Z. (1974). Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1007–1022.
- Popova, I. A., & Butylin, W. P. (1996). The nature of ferromanganese concretions from the eastern gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Georesources and Geotechnology*, 14(2), 161–176. <https://doi.org/10.1080/10641199609388309>
- POPPE, L. J., & AL., E. T. (1984). Ferromanganese micronodules from the surficial sediments of Georges Bank. *Journal Of Marine Research*, 42(2), 463–472.
<https://doi.org/10.1357/002224084788502765>
- Poulton, S. W., & Raiswell, R. (2002). The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*, 302(9), 774–805. <https://doi.org/10.2475/ajs.302.9.774>
- Prakash, L. S., Ray, D., Paropkari, A. L., Mudholkar, A. V, Satyanarayanan, M., Sreenivas, B., ... Gurav, T. (2012). Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe – Mn-oxides : Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology*, 312–313, 127–137.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.024>

- Rodushkin, I., Ingri, J., Axelsson, M., (2002). High spatial resolution analysis of ferromanganese concretions by LA-ICP- MS † High spatial resolution analysis of ferromanganese concretions by. *Geochemical Transactions*, 3(June).
<https://doi.org/10.1039/b204262m>
- Suuroja, S. (2016). Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel (SEDGOF).
- Vorma, A., & Siivola, J. (1967). Commission Géologique. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 229, 173–187.
- Wang, L., & Liang, T. (2015). Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific Reports*, 5, 1–11.
<https://doi.org/10.1038/srep12483>
- Wright, J., Der, H. H., Iamt, W. I., Er, H. O., Geology, Q., & Trom, L. (1987). Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 631–644.
- Zhamoida, V., Grigoriev, A., Gruzlov, K., & Ryabchuk, D. (2007). The Influence of ferromanganese concretions-forming processes in the Eastern Gulf of Finland on the marine environment. *Special Paper - Geological Survey of Finland*, 45(January 2014), 21–32.
- Zhamoida, V., Krymsky, R., Grigoriev, A. G., Zhamoida, V. A., Gruzlov, K. A., & Krymsky, R. S. (2013). Age and growth rates of ferromanganese concretions from the gulf of Finland derived from ²¹⁰Pb measurements Age and Growth Rates of Ferromanganese Concretions from the Gulf of Finland Derived from ²¹⁰Pb Measurements. *Oceanology*, 53(December), 345–351. <https://doi.org/10.1134/S0001437013030041>

Tabel 1. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 jälgelementide sisaldused.

| proov/sisaldus(ppm) | P | Sc | Ti | Mn | FeO(t) | Y | Ba | Th | U238 |
|---------------------|----------|-------|---------|-----------|-----------|-------|---------|-------|-------|
| 1 | 2816,25 | 11,13 | 2382,83 | 155126,49 | 122410,13 | 22,55 | 3213,44 | 9,55 | 7,65 |
| 2 | 1679,64 | 5,02 | 1034,94 | 191724,67 | 60171,98 | 10,45 | 2825,10 | 3,58 | 4,24 |
| 3 | 12655,36 | 15,26 | 3750,95 | 3659,95 | 379991,12 | 33,32 | 338,94 | 12,60 | 14,72 |
| 4 | 1031,34 | 3,82 | 854,16 | 204242,93 | 38883,68 | 8,52 | 4382,57 | 2,80 | 3,09 |
| 5 | 4467,36 | 2,41 | 355,96 | 160229,88 | 113731,41 | 18,45 | 2313,38 | 1,48 | 10,26 |
| 6 | 1018,73 | 0,96 | 213,67 | 216414,86 | 18184,33 | 6,38 | 3546,98 | 0,73 | 3,35 |
| 7 | 10939,58 | 2,20 | 334,24 | 89193,38 | 234534,67 | 25,92 | 1633,98 | 1,44 | 19,06 |
| 8 | 826,80 | 1,34 | 343,68 | 216029,40 | 18839,85 | 6,40 | 2645,80 | 1,36 | 3,10 |
| 9 | 1042,32 | 1,78 | 237,23 | 212142,14 | 25450,44 | 6,00 | 3270,47 | 0,98 | 3,93 |
| 10 | 517,35 | 0,79 | 199,99 | 222726,45 | 7450,98 | 4,60 | 2024,40 | 0,67 | 1,83 |
| 11 | 405,36 | 3,06 | 613,69 | 216898,36 | 17362,10 | 4,49 | 1464,80 | 2,58 | 1,66 |
| 12 | 4528,35 | 2,29 | 396,78 | 174254,30 | 89881,76 | 13,71 | 1518,92 | 1,59 | 7,33 |
| 13 | 796,91 | 1,54 | 261,96 | 214815,99 | 20903,34 | 8,49 | 1588,66 | 1,18 | 2,78 |
| 14 | 422,83 | 1,09 | 201,17 | 222689,76 | 7513,37 | 5,70 | 1486,95 | 0,91 | 1,53 |
| 15 | 5331,38 | 2,35 | 752,13 | 163997,90 | 107323,58 | 16,01 | 1396,60 | 1,77 | 8,72 |
| 16 | 481,30 | 1,17 | 160,40 | 223914,32 | 5430,90 | 6,46 | 2057,14 | 0,77 | 1,73 |
| 17 | 856,09 | 1,92 | 251,66 | 217000,61 | 17188,23 | 9,75 | 3303,16 | 1,44 | 3,96 |
| 18 | 9139,73 | 2,25 | 249,26 | 121877,52 | 178952,67 | 21,73 | 1718,44 | 1,16 | 21,28 |
| 19 | 387,88 | 1,12 | 172,36 | 223729,75 | 5744,78 | 3,30 | 1504,85 | 0,74 | 1,51 |
| 20 | 461,90 | 0,52 | 99,35 | 224358,61 | 4675,35 | 4,69 | 2279,06 | 0,42 | 1,61 |
| 21 | 399,00 | 0,83 | 111,17 | 224856,64 | 3828,41 | 4,98 | 1852,60 | 0,52 | 1,55 |
| 22 | 3021,33 | 1,73 | 510,98 | 190730,35 | 61862,91 | 11,57 | 1605,71 | 1,34 | 7,96 |
| 23 | 604,92 | 4,06 | 576,90 | 218376,48 | 14848,44 | 5,87 | 1646,80 | 2,34 | 2,72 |
| 24 | 308,53 | 0,47 | 22,57 | 226281,33 | 1405,62 | 2,79 | 2103,96 | 0,20 | 1,34 |
| 25 | 3106,48 | 0,66 | 105,49 | 194088,66 | 56151,83 | 7,20 | 2696,12 | 0,54 | 9,04 |
| 26 | 1763,24 | 2,25 | 246,31 | 206392,98 | 35227,35 | 7,49 | 2974,40 | 1,24 | 7,40 |
| 27 | 3676,35 | 1,20 | 258,91 | 184650,51 | 72202,17 | 12,14 | 3575,63 | 0,95 | 14,93 |
| 28 | 15330,45 | 1,35 | 190,90 | 71042,93 | 265400,96 | 17,18 | 1209,85 | 0,82 | 30,96 |
| 29 | 578,26 | 1,03 | 343,04 | 223230,13 | 6594,42 | 5,05 | 2984,82 | 0,70 | 2,73 |
| 30 | 662,64 | 0,85 | 137,32 | 222236,69 | 8283,84 | 5,99 | 3475,37 | 0,70 | 3,54 |
| 31 | 857,96 | 1,18 | 212,66 | 220242,86 | 11674,52 | 8,92 | 1420,13 | 0,96 | 6,17 |
| 32 | 528,35 | 0,68 | 80,95 | 223810,85 | 5606,86 | 6,34 | 1666,44 | 0,55 | 1,87 |
| 33 | 493,43 | 1,00 | 202,78 | 221657,89 | 9268,14 | 4,90 | 1581,91 | 0,99 | 1,87 |
| 34 | 639,86 | 4,31 | 534,38 | 216846,46 | 17450,36 | 7,70 | 1382,22 | 2,05 | 2,79 |
| 35 | 1149,27 | 0,86 | 206,35 | 218502,78 | 14633,66 | 6,04 | 1805,60 | 0,56 | 3,93 |
| 36 | 782,51 | 5,87 | 1857,21 | 217486,52 | 16361,90 | 14,67 | 1644,10 | 2,12 | 3,31 |
| 37 | 5606,69 | 0,91 | 141,32 | 176262,77 | 86466,19 | 8,05 | 2126,57 | 0,69 | 11,40 |
| 38 | 11713,61 | 1,01 | 178,09 | 140450,12 | 147368,48 | 12,26 | 1929,05 | 0,64 | 17,55 |
| 39 | 1413,55 | 1,02 | 189,46 | 212690,77 | 24517,45 | 5,14 | 2169,80 | 0,88 | 4,81 |
| 40 | 15543,20 | 1,99 | 269,81 | 96315,42 | 222423,06 | 12,10 | 1605,30 | 1,38 | 21,49 |
| 41 | 24827,05 | 1,16 | 161,84 | 57198,98 | 288943,71 | 14,40 | 974,34 | 0,82 | 28,43 |
| 42 | 21755,05 | 1,81 | 273,01 | 73069,24 | 261955,07 | 19,93 | 1208,84 | 1,22 | 24,41 |
| 43 | 15539,53 | 0,99 | 142,58 | 127708,47 | 169036,67 | 13,08 | 1289,35 | 0,62 | 15,42 |
| 44 | 40863,31 | 1,60 | 194,45 | 62695,22 | 279596,92 | 12,91 | 1182,15 | 0,97 | 15,90 |
| 45 | 934,93 | 1,56 | 159,49 | 216344,82 | 18303,45 | 6,12 | 2208,60 | 0,69 | 3,64 |
| 46 | 20106,76 | 1,09 | 153,68 | 107729,75 | 203012,09 | 18,32 | 1381,40 | 0,80 | 14,03 |
| 47 | 502,02 | 0,87 | 76,03 | 224250,54 | 4859,14 | 2,94 | 2000,63 | 0,48 | 2,76 |
| 48 | 1066,46 | 0,49 | 60,15 | 217730,71 | 15946,63 | 3,40 | 2016,70 | 0,28 | 2,42 |
| 49 | 10365,47 | 0,68 | 125,84 | 135741,80 | 155375,34 | 6,73 | 1642,67 | 0,48 | 10,53 |
| 50 | 3166,77 | 0,31 | 34,56 | 195336,04 | 54030,56 | 4,65 | 2580,64 | 0,21 | 5,91 |
| 51 | 558,64 | 1,20 | 188,07 | 219885,28 | 12282,61 | 2,49 | 1709,67 | 1,11 | 1,69 |
| 52 | 27504,18 | 0,93 | 146,25 | 75312,37 | 258140,43 | 12,37 | 890,91 | 0,59 | 10,41 |
| 53 | 426,90 | 0,31 | 27,07 | 226471,88 | 1081,57 | 3,01 | 1858,97 | 0,18 | 3,42 |
| 54 | 18757,53 | 0,66 | 127,19 | 122384,84 | 178089,94 | 14,10 | 1561,44 | 0,50 | 12,62 |

Tabel 2. Fe-Mn konkretsiooni SL_15_68_02 REE-de sisaldused.

| proov/sisaldus(ppm) | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---------------------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 32,70 | 72,25 | 7,44 | 27,70 | 5,20 | 0,97 | 5,54 | 0,63 | 3,53 | 0,83 | 2,72 | 0,32 | 2,14 | 0,29 |
| 2 | 14,94 | 33,25 | 3,26 | 12,42 | 2,16 | 0,46 | 2,37 | 0,28 | 1,67 | 0,35 | 0,98 | 0,14 | 0,98 | 0,11 |
| 3 | 27,02 | 44,31 | 6,39 | 25,57 | 4,55 | 1,05 | 5,51 | 0,52 | 3,97 | 0,85 | 2,71 | 0,33 | 2,63 | 0,40 |
| 4 | 11,04 | 24,52 | 2,06 | 8,83 | 1,49 | 0,40 | 1,62 | 0,21 | 1,42 | 0,32 | 0,83 | 0,09 | 0,83 | 0,09 |
| 5 | 12,93 | 19,98 | 2,47 | 11,16 | 2,15 | 0,43 | 2,44 | 0,31 | 2,10 | 0,49 | 1,54 | 0,20 | 1,37 | 0,20 |
| 6 | 5,68 | 7,76 | 0,97 | 4,35 | 0,84 | 0,17 | 0,95 | 0,12 | 0,77 | 0,18 | 0,57 | 0,08 | 0,53 | 0,08 |
| 7 | 12,81 | 12,89 | 2,30 | 10,44 | 2,00 | 0,39 | 2,65 | 0,34 | 2,19 | 0,52 | 1,83 | 0,23 | 1,58 | 0,24 |
| 8 | 6,30 | 8,39 | 1,14 | 5,25 | 0,91 | 0,16 | 0,87 | 0,15 | 0,83 | 0,18 | 0,58 | 0,06 | 0,48 | 0,07 |
| 9 | 6,34 | 7,48 | 1,17 | 5,09 | 0,94 | 0,17 | 0,78 | 0,14 | 0,76 | 0,17 | 0,55 | 0,07 | 0,48 | 0,08 |
| 10 | 4,06 | 4,94 | 0,74 | 3,27 | 0,70 | 0,12 | 0,56 | 0,09 | 0,61 | 0,13 | 0,41 | 0,06 | 0,47 | 0,06 |
| 11 | 6,15 | 13,41 | 1,34 | 5,09 | 0,84 | 0,17 | 0,99 | 0,12 | 0,92 | 0,13 | 0,62 | 0,07 | 0,44 | 0,05 |
| 12 | 9,27 | 12,32 | 1,96 | 7,69 | 1,59 | 0,26 | 1,66 | 0,23 | 1,64 | 0,32 | 0,95 | 0,15 | 0,89 | 0,14 |
| 13 | 6,94 | 9,45 | 1,42 | 5,85 | 1,09 | 0,24 | 1,37 | 0,18 | 1,07 | 0,24 | 0,84 | 0,11 | 0,76 | 0,12 |
| 14 | 5,64 | 7,90 | 1,26 | 5,24 | 0,98 | 0,16 | 1,02 | 0,13 | 0,98 | 0,20 | 0,56 | 0,07 | 0,50 | 0,08 |
| 15 | 9,82 | 14,63 | 2,11 | 8,38 | 1,58 | 0,31 | 2,02 | 0,27 | 1,94 | 0,44 | 1,37 | 0,13 | 1,05 | 0,17 |
| 16 | 6,22 | 6,75 | 1,41 | 5,86 | 1,25 | 0,23 | 1,17 | 0,17 | 1,02 | 0,23 | 0,69 | 0,10 | 0,70 | 0,10 |
| 17 | 8,21 | 9,91 | 1,65 | 7,27 | 1,43 | 0,26 | 1,66 | 0,21 | 1,23 | 0,30 | 0,89 | 0,11 | 0,85 | 0,16 |
| 18 | 15,79 | 22,34 | 3,24 | 13,83 | 2,85 | 0,49 | 2,99 | 0,42 | 2,68 | 0,54 | 1,73 | 0,24 | 1,64 | 0,26 |
| 19 | 3,84 | 4,44 | 0,68 | 2,70 | 0,45 | 0,11 | 0,57 | 0,05 | 0,38 | 0,10 | 0,25 | 0,01 | 0,29 | 0,03 |
| 20 | 4,46 | 4,06 | 0,79 | 3,38 | 0,66 | 0,11 | 0,65 | 0,08 | 0,59 | 0,14 | 0,42 | 0,06 | 0,35 | 0,05 |
| 21 | 5,02 | 4,19 | 0,98 | 3,98 | 0,71 | 0,14 | 0,79 | 0,13 | 0,71 | 0,15 | 0,52 | 0,07 | 0,47 | 0,06 |
| 22 | 10,23 | 10,95 | 2,04 | 8,71 | 1,82 | 0,34 | 1,84 | 0,23 | 1,60 | 0,34 | 1,02 | 0,17 | 0,88 | 0,14 |
| 23 | 8,87 | 14,35 | 1,62 | 6,99 | 1,58 | 0,20 | 0,83 | 0,21 | 0,99 | 0,22 | 0,63 | 0,09 | 0,48 | 0,09 |
| 24 | 2,32 | 1,72 | 0,38 | 1,95 | 0,36 | 0,10 | 0,67 | 0,05 | 0,44 | 0,07 | 0,23 | 0,04 | 0,15 | 0,04 |
| 25 | 4,38 | 3,93 | 0,63 | 2,97 | 0,47 | 0,14 | 0,87 | 0,09 | 0,56 | 0,14 | 0,49 | 0,07 | 0,46 | 0,08 |
| 26 | 6,54 | 7,12 | 1,33 | 6,06 | 1,04 | 0,29 | 1,08 | 0,16 | 0,94 | 0,21 | 0,82 | 0,09 | 0,69 | 0,11 |
| 27 | 9,24 | 7,68 | 1,62 | 7,12 | 1,23 | 0,26 | 1,33 | 0,19 | 1,37 | 0,29 | 0,89 | 0,12 | 0,86 | 0,14 |
| 28 | 8,46 | 11,71 | 1,65 | 7,49 | 1,54 | 0,25 | 1,73 | 0,22 | 1,45 | 0,39 | 1,08 | 0,14 | 0,97 | 0,15 |
| 29 | 5,24 | 8,25 | 0,99 | 4,37 | 0,80 | 0,18 | 0,87 | 0,11 | 0,68 | 0,16 | 0,44 | 0,07 | 0,40 | 0,07 |
| 30 | 6,15 | 6,04 | 1,21 | 4,97 | 0,94 | 0,20 | 0,94 | 0,13 | 0,73 | 0,17 | 0,52 | 0,08 | 0,43 | 0,08 |
| 31 | 9,45 | 6,44 | 2,24 | 9,97 | 2,15 | 0,37 | 2,09 | 0,26 | 1,64 | 0,33 | 0,95 | 0,13 | 0,90 | 0,13 |
| 32 | 6,82 | 7,90 | 1,31 | 5,77 | 1,18 | 0,23 | 1,20 | 0,14 | 0,89 | 0,21 | 0,65 | 0,10 | 0,60 | 0,10 |
| 33 | 5,87 | 7,70 | 1,23 | 5,20 | 0,85 | 0,15 | 1,08 | 0,15 | 0,76 | 0,17 | 0,48 | 0,08 | 0,51 | 0,06 |
| 34 | 7,31 | 11,68 | 1,48 | 6,47 | 1,04 | 0,25 | 1,56 | 0,19 | 1,17 | 0,26 | 0,79 | 0,11 | 0,86 | 0,09 |
| 35 | 7,18 | 7,05 | 1,35 | 5,53 | 0,90 | 0,18 | 1,12 | 0,14 | 0,84 | 0,18 | 0,51 | 0,07 | 0,43 | 0,07 |
| 36 | 8,21 | 14,24 | 2,01 | 8,23 | 1,93 | 0,26 | 2,03 | 0,36 | 2,70 | 0,52 | 1,64 | 0,25 | 1,77 | 0,23 |
| 37 | 8,31 | 8,41 | 1,59 | 6,86 | 1,34 | 0,26 | 1,25 | 0,18 | 1,06 | 0,21 | 0,66 | 0,09 | 0,61 | 0,08 |
| 38 | 12,19 | 16,48 | 2,63 | 10,77 | 2,11 | 0,36 | 2,12 | 0,26 | 1,52 | 0,35 | 1,02 | 0,14 | 0,86 | 0,12 |
| 39 | 6,90 | 6,97 | 1,40 | 5,69 | 1,21 | 0,21 | 1,09 | 0,14 | 0,92 | 0,19 | 0,44 | 0,08 | 0,50 | 0,07 |
| 40 | 12,33 | 20,03 | 2,69 | 11,14 | 2,32 | 0,34 | 2,24 | 0,27 | 1,77 | 0,37 | 0,98 | 0,13 | 1,04 | 0,14 |
| 41 | 8,88 | 5,94 | 1,64 | 7,67 | 1,58 | 0,29 | 1,79 | 0,21 | 1,33 | 0,33 | 1,07 | 0,12 | 0,94 | 0,16 |
| 42 | 17,68 | 17,40 | 4,02 | 18,16 | 3,57 | 0,60 | 3,48 | 0,46 | 2,74 | 0,61 | 1,56 | 0,22 | 1,54 | 0,21 |
| 43 | 10,31 | 11,67 | 2,05 | 9,02 | 1,73 | 0,31 | 1,77 | 0,22 | 1,44 | 0,30 | 0,90 | 0,10 | 0,81 | 0,11 |
| 44 | 11,92 | 13,54 | 2,69 | 11,27 | 1,59 | 0,40 | 2,25 | 0,29 | 1,79 | 0,39 | 1,03 | 0,16 | 0,95 | 0,14 |
| 45 | 6,69 | 5,51 | 1,28 | 5,93 | 1,17 | 0,22 | 0,97 | 0,14 | 0,82 | 0,15 | 0,44 | 0,08 | 0,52 | 0,08 |
| 46 | 11,14 | 10,39 | 2,16 | 9,19 | 1,85 | 0,31 | 2,00 | 0,25 | 1,62 | 0,35 | 1,06 | 0,13 | 0,98 | 0,13 |
| 47 | 2,70 | 3,18 | 0,61 | 2,02 | 0,55 | 0,10 | 0,62 | 0,07 | 0,38 | 0,04 | 0,32 | 0,03 | 0,42 | 0,03 |
| 48 | 3,73 | 3,02 | 0,77 | 3,74 | 0,70 | 0,12 | 0,54 | 0,10 | 0,56 | 0,10 | 0,34 | 0,05 | 0,24 | 0,05 |
| 49 | 5,52 | 9,65 | 1,16 | 5,05 | 0,89 | 0,15 | 1,03 | 0,12 | 0,80 | 0,16 | 0,46 | 0,07 | 0,44 | 0,07 |
| 50 | 2,98 | 2,20 | 0,47 | 2,00 | 0,44 | 0,07 | 0,45 | 0,07 | 0,37 | 0,09 | 0,28 | 0,03 | 0,28 | 0,04 |
| 51 | 3,89 | 7,44 | 0,83 | 3,35 | 0,78 | 0,15 | 0,70 | 0,10 | 0,53 | 0,13 | 0,24 | 0,04 | 0,32 | 0,04 |
| 52 | 11,86 | 22,06 | 2,72 | 11,44 | 2,34 | 0,40 | 2,18 | 0,30 | 1,84 | 0,38 | 1,03 | 0,16 | 1,00 | 0,14 |
| 53 | 3,00 | 1,14 | 0,49 | 2,15 | 0,45 | 0,10 | 0,43 | 0,06 | 0,41 | 0,11 | 0,29 | 0,04 | 0,29 | 0,04 |
| 54 | 8,12 | 8,65 | 1,61 | 6,49 | 1,35 | 0,23 | 1,40 | 0,19 | 1,05 | 0,26 | 0,72 | 0,10 | 0,72 | 0,10 |

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Hele-Riin Juhkama,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Haruldaste muldmetallide jaotumine Soome lahe raua-mangaani konkrestioonides,

mille juhendajad on Kalle Kirsimäe ja Kaarel Lumiste,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi Dspace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2018